zeugen, unter andern nur einen Blick auf die Tabelle[1] der Temperaturen des Meeres in verschiedenen Tiefen wenden, um sich zu überzeugen, dafs diese nicht so seyn könnten, wie sie gefunden wurden, wenn nicht das mit abnehmender Temperatur zunehmend dichter werdende Wasser stets tiefer hinabsänke. Erman wählte zur Lösung dieses wichtigen Problems die verschiedensten bisher angewandten Methoden, und zwar zuerst die der hydrostatischen Wägungen, wozu ihm eine massive Glaskugel an einer empfindlichen Wage diente. Aus 21 Bestimmungen ergiebt sich, dafs Salzwasser von 1,0270 spec. Gewichte, also dem Seewasser im Mittel gleich, sich von — 3°,87 C. bis 10°,725 durch Temperaturvermehrung fortwährend ausdehnt. Will man die Erkältung bis zu dieser tiefen Temperatur treiben, so mufs das Wasser ganz ruhig bleiben, denn von — 2°,875 C. an werden die Eisnadeln an den Seitenwandungen der Gefäfse gebildet, es wird hierbei Salz ausgeschieden, ohne dafs jedoch ein Maximum der Dichtigkeit zum Vorschein kommt. Wägungen mit einem Nicholson'schen Aräometer innerhalb — 1°,25 und + 15° C. gaben ganz gleiche Resultate. Bei der Anwendung der Hope'schen Methode zeigte das untere Thermometer fortdauernd tiefere Grade als das obere, statt dafs bei süfsem Wasser das Gegentheil eintrat. Endlich wandte er eine für diesen Zweck noch nicht benutzte Methode an, welche darin besteht, die Zeiten des Erkaltens zu beobachten, weil bei einem Wechselpuncte der Dichtigkeiten nach den Beobachtungen Rudberg's (§. 457) ein Stillstand oder eine Verzögerung des Erkaltens eintreten mufs. Wirklich zeigte sich dieses auch beim süfsen Wasser sehr auffallend, indem das Herabsinken von 6°,25 C. bis 5° nur 40,8 Sec., von 3°,75 bis 2°,5 aber 17 Sec. und von 2°,5 bis 1°,25 wieder 30 Sec., von 5° bis 3°,75 dagegen 208,2 Sec. erforderte. Salzwasser von 1,027 spec. Gewicht zeigte aber einen solchen Stillstand selbst bis — 5° C. herab nicht. Interessante Resultate gab die Anwendung dieser Methode auf minder gehaltreiche Salzlösungen. Bei einer solchen von 1,02 spec. Gewichte ging die Erkaltung regelmäfsig fort bis — 1°,5 C., dann aber trat ein lange dauernder Stillstand ein, wobei sich am Boden des Gefäfses Eis bildete, wonach also der dem Maximum der Dichtigkeit zugehörige Stillstand

1 S. Art. *Meer*. Bd. VI. S. 1676.

Digitized by Google

mit dem durch die Eisbildung erzeugten zusammenfällt. Auch diese Solution hat daher kein über —1°,25 C. liegendes Maximum der Dichtigkeit, vielmehr fällt dasselbe mit dem Gefrierpuncte zusammen. Bei einer Solution von 1,01 spec. Gewicht dagegen blieb das Thermometer lange stationär bei 1°,875 C., fiel dann bis — 2°,5, die Eisbildung begann und das Thermometer stieg wieder bis — 0,625, welches für den Gefrierpunct dieser Lösung gelten kann. Hieraus folgt daher, dafs Salzwasser von 1,027 spec. Gewicht kein Maximum der Dichtigkeit hat, denn selbst beim Gefrieren eines Theiles wird Salz ausgeschieden, und das Maximum sinkt tiefer herab, sofern die Zusammenziehung der Flüssigkeit stets zunimmt. Bei Salzwasser von 1,02 spec. Gewicht findet gleichfalls kein Maximum der Dichtigkeit statt oder es fällt mit dem Gefrierpuncte bei —1°,5 C. zusammen, bei Salzwasser von 1,01 spec. Gewicht dagegen liegt dieses Maximum ungefähr bei 1,875 C.

Bewogen durch die angegebene Aeufserung von Despretz revidirte Erman[1] seine früheren Versuche, ohne jedoch einen Fehler in den angestellten Berechnungen zu entdecken. Aufserdem aber stellte er mit einem dem früheren ähnlichen Aräometer abermals eine Versuchsreihe an, die er jedoch nur von — 1°,475 bis 23°,44 ausdehnte und mit den Wägungen in destillirtem Wasser von 0° bis fast 28° C. verglich. Bei letzterem zeigte sich deutlich das Maximum der Dichtigkeit, bei der Salzsolution von 1,027 spec. Gewicht war keine Andeutung davon zu entdecken. Dieses zeigte schon die blofse Uebersicht der gemessenen Gröfsen; es ging aber noch augenfälliger aus der alle Bedingungen und Correctionen einschliefsenden Berechnung hervor, denn die Differentialgleichung für das Maximum der Dichtigkeit nach den beobachteten Werthen gab nur imaginäre Werthe, was auf das Fehlen eines solchen Maximums deutet[2]. Erman vermuthet daher mit Recht, dafs

1 Poggendorff's Ann. XLI. 72.

2 Nach der aus meinen Versuchen §. 487 gefundenen Formel hat das Seewasser allerdings einen Punct der gröfsten Dichtigkeit, was aus theoretischen Gründen mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat, sofern die wesentlichen Eigenschaften des Wassers durch aufgelöste Salze nicht geändert werden. Wenn aber die Temperatur dieses Maximums der Dichtigkeit unter dem Gefrierpuncte zu liegen scheint, so ist zwar die erhaltene Bestimmung aus angegebenen Gründen nicht

Digitized by Google

Despretz durch die beginnende Eisbildung im Salzwasser getäuscht worden sey und ein Gemenge aus Eis und flüssiger Kochsalzlösung specifisch leichter gefunden habe, als die Flüssigkeit, aus welcher dieses entstanden war.

498) Wenn gleich die durch Despretz erhaltenen Resultate über die Anwesenheit eines Maximums der Dichtigkeit bei Salzsolutionen und über ihren Gefrierpunct etwas verdächtig werden, sofern man wohl als erwiesen annehmen kann, dafs er die anfängliche Entstehung des Eises, zwischen dessen Theilchen eine concentrirtere Lösung zurückblieb, übersehen habe, was nicht blos Erman's eben mitgetheilte Erläuterungen, sondern auch Parrot's frühere Versuche[1] genügend darthun, so verdienen dennoch die Ergebnisse seiner zahlreichen Versuche mit sonstigen Auflösungen verschiedener Salze im Wasser[2] hier mitgetheilt zu werden, aus denen im Allgemeinen hervor-

absolut sicher, noch weniger ist dieses aber in Beziehung auf den Gefrierpunct der Fall, welcher durch das Ausscheiden des Salzes bedingt wird. Dieser Umstand verdient sehr beachtet zu werden, denn es ist sonst kaum möglich, die verschiedenen, durch Versuche und Beobachtungen erhaltenen Resultate über den Gefrierpunct und die Temperatur der gröfsten Dichtigkeit des Seewassers unter sich zu vereinigen und mit der Theorie in Einklang zu bringen, obgleich die genaue Ermittelung der Wahrheit bei einer so einfachen Aufgabe nichts weniger als schwierig zu seyn scheint. Nach meinen Versuchen und der daraus erhaltenen Formel ist die Temperatur des Seewassers bei seiner gröfsten Dichtigkeit = — 5° C. Steht der Genauigkeit dieser Bestimmung gleich der Umstand entgegen, dafs die Formel bis zur vierten Potenz der Temperaturen ausgedehnt ist, wie oben §. 484 bemerkt wurde, so kann doch die Abweichung nicht grofs seyn, wenn man die anderen, auf gleiche Weise erhaltenen, Resultate berücksichtigt. Der Mangel an Uebereinstimmung mit der Erfahrung wird aber leicht erklärlich, wenn man berücksichtigt, dafs die nach der Formel gefundene Temperatur für das Maximum der Dichtigkeit dann statt finden würde, wenn das Mischungsverhältnifs der Salzsolution unverändert bliebe, in welchem Falle sie bis — 5° C. erkältet bei dieser Temperatur am dichtesten seyn und sofort gänzlich gefrieren würde. Dieses wird aber durch die inzwischen erfolgende Ausscheidung des Salzes gehindert, worüber die Formel jedoch keine Auskunft geben kann. Jenachdem diese Ausscheidung des Salzes leichter erfolgt, trifft das Gefrieren eine zunehmend minder gesättigte Solution und der Gefrierpunct rückt stets höher hinauf, woraus dann die ungleichen Bestimmungen des Gefrierpunctes erklärlich werden.

1 G. LXVII. 144 ff.

2 Ann. de Chim. et Phys. T. LXX. p. 1. Poggendorff's Ann. XLI. 66.

Digitized by Google

geht, dafs durch Vermehrung der aufgelösten Salzmengen sowohl das Maximum der Dichtigkeit, als auch der Gefrierpunct des reinen Wassers tiefer herabgeht. Hierbei versteht sich von selbst, dafs in den Fällen, wenn das Maximum der Dichtigkeit einer tieferen Temperatur zugehört, als wobei der Gefrierpunct liegt, die Lösung sich auf gleiche Weise, als das Wasser, bis zu mehreren Graden unter den Gefrierpunct durch ruhiges Stehen erkalten liefs. Es wird indefs genügen, nur die Resultate tabellarisch zusammenzustellen, wobei zu bemerken, dafs die Menge des Wassers, worin die angegebenen Salzmengen aufgelöst waren, stets 997450 betrug.

Menge der aufgelösten Salze.		Temperat. des Maximums der Dichtigkeiten.	Gefrierp. d. bewegten Flüssigkeit.
Salzsaures Natron . .	12346 Th.	1°,19 C.	−1°,20
	24692 —	— 1,69	— 2,24
	37039 —	— 4,75	— 2,77
	74078 —	— 16,00	— 4,30
Salzsaurer Kalk . . .	6173 —	2,04	— 0,53
	24692 —	0,06	— 0,03
	37039 —	— 2,43	— 3,92
	74078 —	— 10,43	— 5,28
Schwefelsaures Kali .	6173 —	2,92	— 0,15
	12346 —	1,91	— 0,27
	24692 —	— 0,11	— 0,55
	37039 —	— 2,28	— 2,09
	74078 —	— 8,37	— 4,08
Schwefelsaures Natron .	6173 —	2,52	— 0,17
	12346 —	1,15	— 0,36
	24692 —	— 1,51	— 0,68
	37039 —	— 4,33	— 2,30
	74078 —	— 12,26	— 2,39
Kohlensaures Kali . .	37039 —	— 3,95	— 3,21
	74078 —	— 12,41	— 2,25
Kohlensaures Natron .	37039 —	— 7,01	— 2,85
	74078 —	— 17,30	— 2,20
Schwefelsaures Kupfer .	57996 —	— 0,62	— 1,32
Reine Pottasche . . .	37039 —	— 5,64	— 2,10
	74078 —	— 15,95	— 4,33
Schwefelsäure . . .	6173 —	2,18	— 0,21
	12346 —	0,60	— 0,44
	18974 —	— 1,92	— 1,09
	37039 —	— 5,02	— 1,34
	74078 —	— 13,72	— 2,75
Alkohol	74078 —	2,30	— 2,83

Digitized by Google

Im Ganzen ersieht man hieraus, dafs das Maximum der Dichtigkeit des Wassers durch Zusatz von Salzen, Säuren und Alkohol bei zunehmender Menge der letzteren stets zu niedrigern Temperaturen weiter hinabrückt, und zwar bei einigen Substanzen mehr, bei andern weniger, Margarinsäure dagegen. Oelsäure, Stearinsäure, Olivenöl, Cetin, Paraffin und Naphthalin ziehen sich fortdauernd zusammen, ohne ein Maximum der Dichtigkeit zu zeigen.

Hiermit stimmen im Ganzen die Resultate überein, welche Bellani[1] erhalten hat, unter denen sich sehr viel Bekanntes findet, weswegen ich nur Weniges heraushebe. Eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Natron in Wasser erkaltet in Ruhe bis selbst mehrere Grade unter 0, Erschütterung aber oder das Hineinbringen eines kleinen Krystalls oder eines sonstigen trockenen Körpers bewirkt augenblickliche Krystallisation unter fühlbarer Wärmeentwicklung und Vermehrung des Volumens; Letzteres zeigte sich, als die Flüssigkeit in einem Kolben mit engem Halse krystallisirte und das Volumen von 1000 auf 1023 wuchs, ohne Aufsteigen von Luftblasen. Bellani glaubt, die Raumvermehrung sey Folge davon, dafs das Wasser sich als Eis in dem Salze befinde, was wohl keiner Widerlegung bedarf. Schwefelsaure Thonerde läfst sich gleichfalls tief erkälten, und beim Krystallisiren erfolgt Vermehrung des Volumens; bei Salpetersolution ist letztere nicht wahrnehmbar, doch ist der Einfluſs des Erkaltens, so wie die Zusammenziehung des Glases, nicht berücksichtigt. Eine Lösung von Kupferammoniak in Wasser mit einem Zusatz von 0,1 Alkohol krystallisirte bei — 10° C., ohne dafs die Flüssigkeit gefror, gesättigter Kampferspiritus widerstand noch gröfserer Kälte und zeigte dann keine Volumensvermehrung[2]. Sächsisches Vitriolöl, schwach rauchend, von 1,840 spec. Gewicht, gefror erst bei 0°, zerfloſs aber gestanden erst bei 11°,25; verdünntes von 1,78 spec. Gewicht schmolz bei 8°, beide mit Verminderung ihres Volumens, und zwar war diese Zusammenziehung bei

1 Brugnatelli Giorn. di Fisica, Chim. cet. Bim. 3 e 4. T. X. Daraus in Wiener Zeitschrift Bd. III. S. 481. Eine frühere Abh. desselben findet sich ebend. Bd. VI.

2 Sollten diese beiden Versuche eigentlichen Werth haben, so müfsten die Thatsachen genauer bestimmt und die Nebenbedingungen ausgeschieden seyn.

Digitized by Google

dem verdünnten am gröfsten. Radicalessig liefs sich bis 10° und noch tiefer erkälten, ohne zu gestehn, sein eigentlicher Krystallisations- und Schmelzpunct soll aber bei 21°,25 liegen und keine Audehnung, vielmehr eine Zusammenziehung desselben hierbei statt finden. Die Flüssigkeitsgrenze des Olivenöls setzt Bellani auf 5°,25, ferner die des Stearins auf 21°,25, des Oleins auf — 5°; beide vereint können bedeutend erkalten, ohne zu gestehn, vorzüglich wenn sie vorher stark erhitzt waren, und unter keiner Bedingung findet eine Ausdehnung derselben durch das Gefrieren statt.

Ueber die bekannte Ausdehnung des entstehenden Eises sind neuere und aus dem Grunde werthvolle Versuche angestellt worden, weil aus ihnen hervorgeht, dafs die Kälte, in welcher das Eis seine enorme Kraft ausübt, nicht eben sehr intensiv seyn mufs und dabei eine gänzliche Erstarrung des gesammten Wassers nicht erfordert wird[1]. Im Arsenal zu Warschau wurde eine eiserne Bombe mit Wasser gefüllt, durch eine eiserne Schraube verschlossen und einer Kälte von — 6°,11 C. ausgesetzt, worauf sie nach 7 Stunden so zersprengt wurde, dafs das eine Stück 10 Fufs, das andere 7 Fufs weit fortgeschleudert war, ungeachtet die Dicke der Eiskruste nur 6 Lin. betrug. Eine andere Bombe zerborst in einer Kälte von — 2°,22 C., eins der Stücke flog bis 4 Fufs weit, und die Eiskruste betrug nur 13 Linien. Vauquelin[2] liefs Auflösungen sowohl von Salpeter, als auch Salmiak und Glaubersalz in Kugeln mit engeren Röhren krystallisiren und fand, dafs sie mit starker Gewalt aus einander gesprengt wurden; als Marx[3] diese Versuche wiederholte, fand er das Resultat nicht bestätigt, vielleicht weil die Solutionen einen verschiedenen Grad der Concentration hatten.

499) Behalten wir bei den übrigen nachträglichen Bemerkungen über das *Eis* die in diesem Artikel durch Horner befolgte Ordnung bei, so läfst sich an das, was dort über die Bestimmung der *Krystallform* desselben nach Clarke[4] berichtet

1 Biblioth. univ. 1830. Fevr. p. 314. Wiener Zeitschrift Bd. VIII. S. 469. Dingler's polytechnisches Journ. Bd. XXXV. S. 355.

2 Ann. de Chim. T. XIV. p. 286.

3 Schweigger's Journ. LX. 12.

4 Trans. of the Phil. Soc. of Cambridge. T. I. P. 11. Bibliothèque univ. T. XXVIII. p. 47. Edinb. Philos. Jour. N. IX. p. 213.

Digitized by Google

worden ist, noch Folgendes anknüpfen. Nach Smithson[1] ist dessen Krystallform eine doppelt-sechsseitige Pyramide, wie Bergkrystall, mit einem Winkel von 80° an der Vereinigung beider Pyramiden. Die Spitze der einen Pyramide ist abgestumpft, und er bemerkt hierbei, dafs solche Krystalle nach Hauy durch Wärme elektrisch werden. Am genügendsten ist wohl diese Aufgabe durch Brewster[2] behandelt worden, welcher schon früher ermittelt hatte, dafs das Eis ein das Licht doppelt brechender Körper sey, von einer einzigen optischen Axe, welche senkrecht gegen die Fläche des auf ruhigem Wasser gebildeten Eises stehe. Hieraus folgert er, dafs dasselbe entweder zum rhomboëdrischen oder sechsgliedrigen oder viergliedrigen Krystallisationssysteme gehöre, und es gelang ihm, hierüber bestimmter entscheiden zu können. Am Morgen nach einer kalten Nacht erhielt er aus einem runden Wasserbassin, welches gegen jede Bewegung der Luft durch eine steinerne Brustwehr geschützt war, eine sehr dünne, gänzlich blasenfreie und vollkommen durchsichtige Eisplatte, und freute sich, bei näherer Untersuchung die dreiflächigen Spitzen zweier sehr stumpfen Rhomboëder zu entdecken, die sich über die Fläche erhoben. Als die Eisplatte dem polarisirten Lichte ausgesetzt wurde, zeigte sie in der gegen ihre Fläche lothrechten Richtung das positive einaxige System der Ringe. Eine Messung der Winkel war unmöglich wegen der Wärme des Tages und der zu grofsen Entfernung von dem Hause, wohin es gebracht werden mufste. Die beschriebene Krystallisation glich genau einigen Exemplaren von Hauy's *Chaux carbonatée basée*, die Brewster sah, auf deren ebener Oberfläche mehrere abgestumpfte Spitzen von Kalkspath-Rhomboëdern mit ihrer Axe lothrecht gegen die Fläche der Platte gebildet waren. Die Mannigfaltigkeit der Gruppirung dieser Krystalle zeigt sich vorzüglich in den *Schneeflocken*[3] und in den blumigen Gebilden auf Fensterscheiben, welche einzeln zu untersuchen ins Unendliche führen würde[4].

---

1 Annals of Philos. New Ser. 1823. Mai p. 340. Vergl. Berzelius Jahresber. 1825. S. 75.

2 Lond. and Edinb. Phil. Mag. N. XXII. p. 245. Poggendorff's Ann. XXXII. 399.

3 Vergl. *Schnee*. Bd. IX. S. 556 und die dazu gehörigen Tafeln.

4 Vergl. Hessel's Bemerkungen in Kastner's Archiv. Bd. X. S. 299. Die ungleiche Wärmeleitung der Glasscheiben kommt bei diesem

Digitized by Google

Ein kürzlich von mir beobachtetes, gewifs sehr seltenes, Phänomen war, dafs nach einer kalten Nacht in einem ungeheizten Zimmer die Fensterscheiben überall mit Wasser stark bedeckt waren, welches sich beim Abwischen in einen nur mit Mühe wegzuschaffenden undurchsichtigen Ueberzug von Eis verwandelte. Durch den Einflufs sehr intensiver Kälte erzeugen sich im Wasser schnell eine Menge Eiskrystalle, zwischen denen die noch nicht gefrornen Theile verbreitet und so eingeschlossen sind, dafs das Ganze eine wenig durchsichtige, homogen scheinende Masse bildet, derjenigen sehr ähnlich, die man erhält, wenn eine gesättigte Solution von schwefelsaurem Natron in einem luftleeren Medicinglase nach dem Sieden erkaltet ist und beim Oeffnen des Glases plötzlich krystallisirt (§. 456). Letzteres Phänomen, so wie überhaupt das Krystallisiren, könnte gleichfalls unter die Processe des Gefrierens gerechnet werden, es findet dabei aber der wesentliche Unterschied statt, dafs bei der Bildung der Krystalle diese sich von dem heterogenen Menstruum trennen, beim Gefrieren aber homogene Massen aus dem Zustande der Flüssigkeit in den der Festigkeit übergehn, weswegen auch bei jenen kein Gefrierpunct statt findet; die Aehnlichkeit beider Processe, namentlich des Gestehens der Glaubersalzlösung und des Gefrierens des Wassers, beruhet also blofs auf der Eigenthümlichkeit, dafs in beiden Fällen die zu einer Masse vereinten Krystalle in ihren Zwischenräumen Flüssigkeit eingeschlossen enthalten, die beim Wasser später gleichfalls in Eis verwandelt wird und dann die Ausdehnung des letzteren bewirkt. Am deutlichsten gewahrt man dieses, wenn Wasser im luftleeren Raume gefriert, namentlich bei den Versuchen mit dem *Kryophorus* (§. 469), und hieraus erklärt sich leicht die bekannte Ausdehnung des Eises sowohl überhaupt, als auch die ungleiche Gröfse derselben im Besonderen, wie nicht minder der Umstand, dafs sich selbst in dem im Vacuum gebildeten Eise kleine Bläschen zeigen, die dadurch entstehen, dafs die schon gebildeten Krystalle durch die neu entstandenen

---

Processe gleichfalls in Betrachtung. Legt man an die Aufsenseite einer Fensterscheibe im Winter eine Metallplatte an, so wird sie an dieser Stelle nicht mit Eis bedeckt, weil das Metall die Wärme reflectirt, nach Carena in Bibl. univ. T. II. p. 238, ist aber inwendig Stanniol aufgeklebt, so ist der Niederschlag hierauf stärker, als auf dem Glase, nach Biot Traité. T. IV. p. 66.

Digitized by Google

in gröfsere Räume ausgedehnt werden, als das zwischenbefindliche Wasser auszufüllen vermag, oder dafs die durch das Gefrieren frei werdende Wärme Dampfbläschen bildet, welche durch das nachher entstehende Eis umschlossen werden. So fand unter andern Bellani[1] bei seinen ausführlichen Untersuchungen über die Erscheinungen des Gefrierens in 6 Versuchen das specifische Gewicht des Eises zwischen 0,885 und 0,910, wie auch nicht minder die beträchtliche Ausdehnung desjenigen, welches aus luftfreiem Wasser nach wiederholtem starken Auskochen in einer Glasröhre gebildet wurde, was als Beweis gegen Homberg's[2] Ansicht gelten kann, nach welcher die Ausdehnung eine Folge der aus dem Wasser entweichenden Luft seyn soll. Dafs auch in solchem Eise, welches im Vacuum entsteht, kleine Bläschen erzeugt werden, beobachtete Cagnard-Latour[3], als er Wasser in kleinen Wasserhämmern gefrieren liefs; es versteht sich aber von selbst, dafs das Eis um so viel klarer ist, je reiner das Wasser war, woraus es gebildet wurde, und je weniger Bläschen sich darin befinden, denn letztere machen es undurchsichtiger[4]. Eine höchst merkwürdige Erscheinung bleibt stets die Zusammenziehung des Wassers bis zum Maximum seiner Dichtigkeit und dann die beginnende Ausdehnung desselben bei zunehmender Kälte, die bis mehrere Grade unter den Gefrierpunct bei vollkommener Ruhe fortgeht. Das plötzliche Gefrieren eines Theiles oder bei erreichter sehr starker Kälte des Ganzen, was jedoch nur Täuschung ist, sofern der noch nicht erstarrte Antheil des Wassers zwischen den Eiskrystallen mechanisch festgehalten wird und erst später allmälig unter fortdauernder Ausdehnung der bereits erstarrten Masse gefriert, läfst sich leicht aus der Analogie mit dem Krystallisationsprocesse im Allgemeinen erklären. Unrichtig geschah dieses durch Holmann[5] und Kraft[6], welche glaubten, es sey das plötzliche Gefrieren eine Folge der von aufsen hinzukommenden Wärme, die das Wasser ausdehne und somit

1 Brugnatelli Giornale. T. I. p. 410.

2 Mém. de l'Acad. 1699.

3 L'Institut. VIIIme Ann. N. 318. p. 42.

4 American Journ. of Science and Arts. 1821. Febr. Bibl. univ. T. XIX. p. 243.

5 Gött. gelehrte Anz. 1743. Jan.

6 Comment. Soc. Petrop. T. XIV. p. 226.

Digitized by Google

die dem Eise nothwendige Volumens-Vergröfserung einleite. Seit der Kenntnifs des latenten Wärmestoffs kann kein Zweifel darüber obwalten, dafs dieser sich von den Molecülen des Wassers nicht trennt, obgleich die sensible Wärme abnimmt, und dafs dieselben sich daher nicht zu Krystallen vereinigen können. Dadurch ist aber die unterdem Maximum der Dichtigkeit beginnende Ausdehnung noch nicht erklärt, und mir ist auch keine Hypothese bekannt, die man zu diesem Zweck aufgestellt habe. Die Aufgabe gewinnt dadurch an Schwierigkeit, dafs die zunächstliegende Vermuthung der Entstehung unmerklich kleiner Krystalle, obgleich diese sich von selbst aufdringt, aller eigentlichen Stütze ermangelt; denn wenn solche Krystalle auch von geringster Gröfse vorhanden wären, so müfsten sie nach höchster Wahrscheinlichkeit einen Einflufs auf den polarisirten Lichtstrahl ausüben, was aber nach von Smithson[1] und von mir selbst wiederholt angestellten Versuchen keineswegs statt findet.

Als beiläufige Bemerkung möge hier noch eine Beobachtung erwähnt werden, welche Pontus zu Cahors gelegentlich machte. Dieser liefs Wasser unter der exantlirten Campane einer Luftpumpe in einer kleinen, 1 bis 2 Centim. hohen Flasche gefrieren, indem er dieselbe durch umgebende, in Aether getränkte, Baumwolle erkältete, und gewahrte dabei einen am Tage sichtbaren Funken, welchen Schweigger[2] für Krystallelektricität erklärt; inzwischen ist das Phänomen noch nicht allseitig genug erforscht worden, um diese Hypothese als genügend begründet zu betrachten, da ohnehin das eigentliche Wesen der Krystallelektricität wohl noch nicht vollkommen festgestellt worden ist.

500) Horner[3] hat in einem eigenen Abschnitte die Entstehung des *Grundeises* (Glace du fond; *Ground Ice;* im südlichen Schottland *Lappered-Ice*) abgehandelt, die er mit Recht eine anomale Eisbildung nennt. Obgleich das Wasser der Natur der Sache nach nur an der Oberfläche gefriert, an den Seiten und am Boden aber nur in solchen Gefäfsen, die

1 Ann. of Philos. New Ser. 1825. p. 240. Berzelius Jahresbericht 1825. S. 74.

2 Dessen Journal Th. VIII. S. 294.

3 S. Art. *Eis.* Bd. III. S. 127.

Digitized by Google

ihre Wärme gerade von hier aus so schnell an die äufsere Umgebung abtreten, dafs das bis zu 0° erkaltete und dadurch specifisch leichter gewordene Wasser nicht aufsteigen kann, sondern durch Adhäsion an den Wandungen fest gehalten und durch schnelle Entziehung der Wärme in Eis verwandelt wird, obgleich also diesemnach am Boden der Flüsse, der Seen und des Meeres kein Eis entstehen kann, die Physiker daher die so oft aus der Erfahrung gefolgerte Existenz des Grundeises in Abrede stellten und die darüber vorhandenen Beobachtungen auf anderweitige Weise zu erklären suchten, so ist doch wohl das wirkliche Vorhandenseyn des Grundeises aus den bereits beigebrachten Thatsachen hinlänglich erwiesen[1] und dessen Entstehung genügend erklärt; inzwischen haben unterdefs bedeutende Gelehrte dieses Problem einer weiteren Untersuchung unterworfen, und die Resultate ihrer Forschungen verdienen daher hier nachträglich erwähnt zu werden. Dahin gehört vorzugsweise eine ausführliche, sowohl ältere als auch neuere Erfahrungen und Hypothesen berücksichtigende Untersuchung von Arago[2], woraus wir einiges, noch nicht erwähntes, entnehmen.

Zuvörderst wird das wirkliche Vorkommen des Grundeises zwar als erwiesen angenommen, keineswegs aber die Erklärung seines Entstehns als genügend begründet, weswegen der Hauptzweck darauf gerichtet ist, die bekannten Thatsachen möglichst vollständig zusammenzustellen, wobei man jedoch bald erkennt, dafs die von Horner gegebene Erklärung als der Sache angemessen erscheint. Dieses geht besonders aus den Beobachtungen hervor, welche Knight[3] bekannt gemacht hat. Das Flüfschen Teme in Herfordshire ist zum Behuf einiger Mühlen durch eine Schleuse aufgestauet und bildet hinter dieser ein gröfseres Becken. Nach einer sehr kalten Nacht sah man in dem Wasser, welches über das Wehr herabstürzt, Millionen schwimmender Eisnadeln, die hervorragenden Steine in dem

1 Merian's Abhandlung über diesen Gegenstand findet man auch in Edinb. Phil. Journ. N. XXV. p. 125 und Steenke's Beobachtung der schwimmenden Ketten in Edinburgh New Phil. Journ. N. XXIX. p. 198.

2 Annuaire pour 1833. p. 244. Poggendorff's Ann. XXVIII. 204. Edinb. New Phil. Journ. N. XXIX. p. 125.

3 Philos. Trans. T. CVI.

engen Canale des Flusses unterhalb der Schleuse waren aber mit einer silberweifsen Kruste überzogen, die bei näherer Untersuchung aus zusammengefügten, sich nach allen Richtungen durchkreuzenden Eisnadeln bestand und über einigen zu bedeutenden Massen anwuchs, während auf der Oberfläche nur an einigen ruhigen Stellen des Ufers gewöhnliches compactes Eis sich angesetzt hatte. Am 11ten Febr. 1816 sahen die Brücken- und Wegebaumeister zu Strafsburg von der Brücke bei Kehl herab den Boden des Rheins mit Eis bedeckt, welches sich gegen 10 Uhr Morgens losrifs und fortschwamm; es war sehr locker und hatte sich nur an hervorragenden Steinen gebildet. Sehr ausführliche Beobachtungen über dieses Phänomen hat Hugi[1] mitgetheilt. Am 16ten Febr. 1827 sah er bei ruhig fliefsendem Wasser eine Menge Eisstücke vom Boden der Aar aufsteigen und fortfliefsen, ganz mit dem übereinstimmend, was Hales hierüber in Beziehung auf die Themse berichtet. Die Temperatur der Luft war — 5°,7, nahe am Wasser — 4°,9, an der Oberfläche des Flusses 2°,1, am Brückenbogen, wo sich kein Eis bildete, 3° und am Boden, von wo das Eis aufstieg, 0° C. Ebenderselbe sah am 12ten Febr. 1829, als in der Nacht das Thermometer bis — 14° C. herabgegangen war, dafs der Flufs in seiner Mitte mit Eis ging, ohne dafs sich solches an den Ufern angesetzt hatte. Aus diesem bildeten sich sogar mehrere Eisinseln, deren am folgenden Tage 23 entstanden, eine von 100 Fufs Durchmesser, alle aus einer 2,5 bis 4 Zoll dicken compacten Eisdecke bestehend, die auf einer vom Boden in Gestalt eines umgekehrten Kegels aufsteigenden lockeren und schwammigen Eismasse festsafsen. Zur Zeit der Beobachtung war die Temperatur der Luft 28 Fufs über der Aar — 11°,2, 4 Fufs über derselben — 9°,4; in 2 Zoll Tiefe des Wassers 0°, in 5,5 Fufs Tiefe 1°, 6 Zoll vom Boden 1°,5 und am Boden selbst 2°,4 C.; jedoch wurden diese Messungen an einer Stelle gemacht, wo sich kein Grundeis gebildet hatte. Nach den Angaben, welche Fargeau der Pariser Akademie mittheilte, sah er am 25sten Jan. 1829 bei — 13°,71 C. Lufttemperatur die Steine im Rheine bei Kehl an einer Stelle, wo eine starke Strömung vorbeiging, mit schwammigem Eise belegt, weit gröfsere Massen desselben aber zeigten sich an Stei-

1 Bibl. univers. 1829. Juillet. T. XLI. p. 201.

Digitized by Google

nen und hervorragenden Holzstücken; das Wasser hatte an der Oberfläche und am Boden 0° Wärme, auch sah Fargeau unter seinen Augen solche Stücke emporkommen und als Treibeis fortfliefsen; desgleichen sagte ihm der Besitzer eines Hammerwerkes in den Vogesen, dafs er das Bette seines Baches alle Jahre von Steinen und sonstigen Hervorragungen befreien lasse, um das Entstehen des Grundeises zu verhüten. Duhamel liefs im Februar 1830 das Eis der Seine zwei bis drei Fufs vom Ufer durchbrechen, und fand am Boden eine 4 Centim. dicke Eisschicht, die Temperatur des Wassers war aber überall = 0° C.

Nicht ohne Interesse ist der Ueberblick der verschiedenen Theorieen, die man über dieses Phänomen aufgestellt hat. Nach dem Volksglauben der Fischer, sagt Arago, wird das Grundeis durch die erkältende Eigenschaft des Mondes gebildet und durch die Sonnenstrahlen emporgezogen. Nach einer andern Erklärung[1] soll Wärme durch heftige Bewegung entstehn, und da die Flüsse an der Oberfläche am stärksten strömen, so mufs ebendaselbst die Wärme am gröfsten seyn, am Boden aber am geringsten, wodurch das Eis entsteht und durch die sich entbindende Luft emporgetrieben wird. Dafs man nach Nollet die Existenz des Grundeises ganz in Abrede stellte und die Thatsachen aus Eisschollen, durch kleine Flüsse zugeführt oder an den Ufern bei ungleichem Wasserstande gebildet, zu erklären suchte, ist bekannt, aber ebenso gewifs auch, dafs diese Erklärung auf die späteren genauen Beobachtungen nicht pafst. Wenn Mc. Keever meint, die Steine und sonstigen Hervorragungen in den Flüssen hätten ein stärkeres Strahlungsvermögen und würden dadurch kälter, so läfst sich dieser Hypothese aufser andern Argumenten namentlich entgegenstellen, dafs dann das Grundeis auch im ruhigen Wasser entstehn müfste, wovon kein Beispiel vorhanden ist. Die Erklärung, welche Arago giebt, ist folgende. Das Wasser wird an der Oberfläche erkältet und kann im Zustande der Ruhe am Boden nicht gefrieren, weil es bei 0° specifisch leichter ist, als bei 4° C., weswegen das wärmere herabsinkt; bei bewegtem aber, wenn es durch seine ganze Masse bis 0° erkaltet ist, werden sich

1 Observations sur les écrits modernes. T. XXXI. vom Jahr 1742.

Digitized by Google

nach dem Verhalten beim Krystallisiren überhaupt an den Hervorragungen die ersten Eisnadeln ansetzen. Hierzu kommt, dafs die stärkere Bewegung an der Oberfläche die ersten entstandenen Krystalle wieder zerreifst, die sich aber in den ruhigern, wenn auch nur verhältnifsmäfsig minder bewegten Schichten über dem Boden zu Massen anhäufen. Inzwischen hält Arago diese Erklärung nicht für genügend, weil noch nicht ausgemacht worden ist, ob das Grundeis sich blofs dann bildet, wenn die Wärme der ganzen Wassermasse auf 0° C. herabgegangen ist, und man noch nicht weifs, welche Rolle die von Knight wahrgenommenen kleinen, auf der Oberfläche schwimmenden Eiskrystalle bei diesem Processe spielen. Dazu kommt noch die merkwürdige Beobachtung von Hugi. Dieser liefs an der Stelle, wo das Grundeis entstand, Krüge, mit heifsem und mit kaltem Wasser gefüllt, in die Tiefe hinab und fand beim Herausziehn die ersten mit einer zolldicken Eiskruste umgeben, die andern frei; auch gaben heifse und kalte Kugeln, in Zeuge gewickelt und herabgelassen, dieselben Resultate. Diese Versuche müssen durchaus wiederholt werden, um die hierbei eigentlich einwirkenden Bedingungen genau kennen zu lernen[1].

501) Die hier aufgestellten Ansichten theilt Eisdale[2] nicht ganz. Er bezieht sich auf eine früher von ihm mitgetheilte Nachricht über ein Phänomen, welches übrigens allen Einwohnern von Perth bekannt sey, indem bei jedem plötzlich eintretenden Froste, ehe sich das Eis von den Ufern aus über den Flufs ausbreitet, eine Menge Stücke lockeren Eises an Felsen und hervorragenden Gegenständen am Boden gebildet werden und schnell zu einer solchen Gröfse wachsen, dafs der Strom sie losreifst und mit sich führt. Gegen Arago's Hypothese wendet er ein, dafs hiernach bei jeder Kälte Grundeis entstehn müfste, sobald das Wasser die erforderliche Temperatur erreicht habe, was jedoch der Fall nicht sey, wie sich namentlich bei der strengen Kälte im Winter von 1813 auf 14 gezeigt habe, als der Tay dickes und klares

---

1 Man könnte diese Erscheinung auf das §. 305 u. 518 erwähnte Verhalten der Wärme zurückführen, allein vor jeder Erklärung müssen zuvor die Thatsachen selbst und die dabei statt findenden Bedingungen genau constatirt seyn.

2 Edinburgh New Phil. Journ. N. XXXIII. p. 167.

Digitized by Google

Eis an den Ufern gehabt habe, ohne irgend eine Spur von Grundeis am Boden. Dagegen beruft er sich auf die Erfahrung aller Besitzer von Wasserwerken, die sich hierfür vorzugsweise interessiren, und nach deren Behauptung Grundeis nur dann entsteht, wenn ein sogenannter Rauchfrost oder Eisnebel vorangegangen ist. Hierbei fallen die feinen Eisnadeln in das Wasser, werden in Folge der Bewegung desselben nicht aufgelöst, sondern theilen sich der gesammten Masse mit, kühlen diese bis zum Gefrierpuncte ab und setzen sich dann zuerst an die hervorragenden Steine an. Zur Unterstützung dieser Ansicht führt er eine Aeufserung von Demarest an, wonach das Grundeis am leichtesten bei trübem Himmel entstehn soll, wobei er die Trübheit als ein Zeichen vorhandenen Eisnebels betrachtet. Ebenso leitet er die durch Knight beobachteten kleinen Eispartikeln, welche auf dem Wasser schwammen, worin sich unterhalb des Wehrs Grundeis bildete, von einem in der Nacht statt gefundenen Eisnebel ab. Inzwischen läfst sich hierüber weiter nichts sagen, als dafs allerdings die beim Eisnebel ins Wasser fallenden kleinen Eisnadeln, wenn auch die ersten derselben geschmolzen werden, dennoch eben hierdurch das Wasser bis auf den Nullpunct abkühlen und daher die zur Bildung des Grundeises erforderliche Bedingung befördern, ebenso wenig aber läfst sich in Abrede stellen, dafs durch die Wirkung einer intensiven Kälte auf die Oberfläche des Wassers solche feine Eisnadeln gleichfalls gebildet werden müssen und der Erfahrung nach auch wirklich entstehn, wodurch dann die erforderliche Bedingung gleichfalls gegeben ist.

502) Dieser Einwurf findet die vollste Bestätigung durch die höchst interessanten Versuche, welche Strehlke an einem Arme der Spree anstellte. Als nach milder Witterung im Februar 1832 vom 12ten an die Temperatur bei Ostwind und völlig heiterem Himmel unter den Gefrierpunct herabging und am 14ten Abends — 8°,75 C. erreichte, liefs derselbe einen mit Steinen beschwerten Korb, worin sich aufserdem Metallplatten und auch eine durch Holzstäbe festgeklemmte Bürste befand, um 10 Uhr Abends in das Wasser des Canals von einem Flosse aus bis zu etwa 3 Fufs Tiefe und 7 bis 8 Fufs Entfernung vom Ufer auf den Boden hinab, und obgleich der Himmel in der ganzen Nacht heiter, auch die Oberfläche des

Digitized by Google

Wassers nirgend gefroren war, so war doch um 7 Uhr Morgens der Korb selbst, nebst allen darin liegenden Gegenständen, vorzugsweise aber die Bürste, überall mit Eisnadeln bedeckt. Auf den Zinkplatten mit rauherer Oberfläche, im Verhältnifs zum Kupfer, zeigten sie sich zahlreicher, waren wenig durchsichtig und liefsen sich leicht trennen; auch hingen diesen ganz gleiche Blättchen an Eisnadeln, die sich am Morgen bildeten, und eine Menge derselben schwamm auf dem Wasser. Strehlke setzte die Versuche vom 15ten bis 21sten in jeder Nacht fort, der Himmel war jederzeit hell, die Temperatur der Luft war am 15ten — 8°,5 C. und stieg erst am 20sten Morgens 6 Uhr, auf welche Zeit sich alle Angaben beziehn, bis — 5° C., wobei ausdrücklich bemerkt wird, dafs nach den psychrometrischen Messungen des Directors August der Feuchtigkeitszustand der Luft vom 15ten an zunahm. Hierdurch ist wohl genügend erwiesen, dafs in der Luft gebildete Eisnadeln ebenso wenig als trüber Himmel zur Bildung des Grundeises erforderlich sind, obgleich von der andern Seite beide Ursachen dieselbe der Erfahrung nach nicht hindern, wohl aber die Erzeugung ähnlicher Blättchen, als woraus das Grundeis besteht, bewirken können, hauptsächlich wenn man das anfängliche schwammige, lockere und wenig durchsichtige Eis, womit die Flüsse vor dem Zufrieren in enormer Quantität bedeckt zu seyn pflegen, der herrschenden Ansicht nach für wirklich am Boden gebildetes und statisch aufgestiegenes Grundeis hält, welches sich dann von den vereinten Flocken des in das Wasser gefallenen Schnees oder Eisnebels nicht unterscheiden liefse. Dem Grundeise vollkommen gleichende Eisblättchen sieht man stets in den Eislöchern, die in das Eis der Flüsse gehauen sind und nicht selten in bedeutender Menge zum Vorschein kommen, und falls diese gleichfalls am Boden entstehn und aufsteigen, wie Strehlke annimmt, so veranlafst dieses die interessante Frage, ob Grundeis in den Flüssen auch dann gebildet wird, wenn sie schon mit einer Eisdecke belegt sind, oder ob es sich blofs unter den Eislöchern erzeugt. Eine fortdauernde, der anfänglichen hinsichtlich der Quantität gleichkommende Bildung des Grundeises am Boden der Flüsse ist deswegen nicht wahrscheinlich, weil sonst die Eisdecke durch das stete Aufsteigen desselben eine weit gröfsere Dicke erhalten müfste, als die Erfahrung ergiebt. In Beziehung auf die auf-

Digitized by Google

geworfene Frage macht Ayke[1] die Bemerkung, dafs auf der Weichsel und Radaune in der Regel offene Stellen (sogenannte *Blänke*) bleiben oder von den Schiffern quer durch das Eis des Stromes, auch als runde Löcher von den Fischern gehauen werden; einige liefs er selbst zum Zwecke der Beobachtungen herrichten. Die Schiffer behaupten dann, dafs sich in den Fahrstrafsen Grundeis als zersplitterte Massen zeige, die er aber für Bruchstücke des zerschlagenen und unter die feste Decke geschobenen, vom bewegten Wasser fortgetriebenen Eises zu halten geneigt ist, in den Löchern aber bildet sich nach seiner Erfahrung zwar oft Eis, aber allezeit aus den gewöhnlichen Eisnadeln, die von den Rändern ausgehn und allmälig die Oeffnung mit festem durchsichtigem Eise überziehn. Dafs in ihnen Grundeis emporkomme, wie von Einigen behauptet wird, stellt er in Abrede und glaubt daher, dafs kein Grundeis weiter gebildet werde, nachdem bereits eine feste Eisdecke entstanden ist, was man mindestens für das Wahrscheinlichste halten mufs. Ob das auf der Weichsel und Radaune in grofser Menge oft in einer Nacht gebildete, zuweilen in mächtigen, bis auf den Grund hinabreichenden Massen aufgehäufte, zu einer festen Decke gefrierende, durch offene oder mit festem Eise bedeckte grofse Strecken unterbrochene sogenannte Grundeis wirklich auf dem Boden erzeugt sey, bleibt wohl problematisch, da Ayke nie solches von dem schlammigen Grunde beider Flüsse durch Stangen losmachen konnte, was hätte geschehn müssen, wenn es dort vorhanden gewesen wäre.

503) Gay-Lussac[2] ist nicht ganz einverstanden mit der durch Arago gegebenen Erklärung, welche nach seiner Ansicht darauf beruht, dafs die Erhabenheiten und Hervorragungen den Krystallisationsprocefs von Salzsolutionen einleiten und befördern sollen. Allein dieses findet nur dann statt, wenn diese Lösungen übersättigt sind, und selbst unter dieser Bedingung ist ein plötzliches Hinzukommen solcher heterogener Körper in die ruhige Flüssigkeit erforderlich, denn wenn sie vorher vorhanden sind, kann die Uebersättigung eintreten, ohne dafs sie die Krystallbildung bewirken. Ein solcher Zustand der Uebersättigung würde aber beim Wasser einer Erkältung unter den

1 Poggendorff's Ann. XXXIX. 122.
2 Annales de Chim. et Phys. T. LXIII. p. 359.

Digitized by Google

Gefrierpunct analog seyn, und letztere kann nicht eintreten, so lange das Wasser in steter Bewegung ist, wie denn auch die Messungen eine Temperatur desselben von 0° C. geben, wenn die Bildung des Grundeises statt findet. Aus diesem Grunde denkt sich Gay-Lussac die Entstehung des Grundeises, dessen Daseyn als unzweifelhaft erscheinen mufs, auf folgende Weise. Wenn namentlich bei plötzlich eintretender Kälte und heiterer, trockner Luft das Wasser überhaupt, insbesondere aber dessen Oberfläche, stark erkaltet, so bilden sich auf letzterer unter Mitwirkung erhöhter Verdunstung kleine Eiskrystalle in grofser Menge, deren Temperatur merklich unter 0° C. hinabgeht. In Folge der steten Bewegung werden diese durch die gesammte Wassermasse verbreitet, lösen sich auf und bringen dadurch die Temperatur derselben auf den Gefrierpunct herab. Nachdem dieses erfolgt ist, werden die fortdauernd gebildeten und unter 0° C. erkalteten Eistheilchen durch die mechanische Gewalt des Wassers in die Tiefe hinabgedrückt und gefrieren durch den Ueberschufs ihrer Kälte lose an den hervorragenden Gegenständen, andere hinzukommende setzen sich aus gleichen Gründen an diese ersteren fest, und so entsteht bald die lockere Masse des Grundeises am Boden des sehr bewegten Wassers, statt dafs sich auf der Oberfläche des minder bewegten Wassers die Eisnadeln vereinigen und hier das schwammige Eis bilden, welches mit gleichem Namen belegt wird[1]. Sind die Eisnadeln sehr erkaltet, haben sie eine grofse Feinheit und lagern sie sich eng zusammen, so dafs das zwischen ihnen befindliche Wasser gleichfalls gefriert, so entsteht hierdurch die feste Eis-

1 Wenn dieses lockere Eis der ruhiger fliefsenden Ströme an Stellen gelangt, wo die Bewegung stärker ist, insbesondere in vorhandene Strudel, so kann es in die Tiefe gezogen werden, daselbst an Hervorragungen festsitzen und zu den grofsen, später gefährlich werdenden Anhäufungen dienen, welche Ayre erwähnt. Nicht schwierig zu erklären ist dann ferner, dafs zwischen den mit sogenanntem Grundeis bedeckten Flächen der Ströme sich bleibend grofse, freie Strecken befinden, denn die Bewegung, namentlich der Oberfläche des Wassers, wird durch die überdeckende Lage Grundeis verzögert, zwischen zwei solchen Lagen ist sie daher schneller, und deswegen werden die gebildeten Eisnadeln der vorderen Lage zugeführt, dringen gröfstentheils unter diese und vermehren deren Dicke, die Stellen aber bleiben offen oder werden durch eine von beiden Lagen ausgehende, allmälig gebildete Decke festen Eises überzogen.

rinde, welche nicht selten die Steine am Boden der Flüsse umgiebt. Zur Unterstützung seiner Hypothese giebt Gay-Lussac folgenden Versuch an. Wenn man Erbsen bis einige Grade unter den Gefrierpunct erkältet und sie dann in Wasser von 0° C. Temperatur wirft, so frieren sie am Boden fest, so dafs man das Gefäfs umkehren und das Wasser ausgiefsen kann, ohne sie herausfallen zu machen.

Eine gewifs minder befriedigende Erklärung dieses vielbesprochenen Phänomens giebt Lazarowicz[1]. Hiernach kann, wie bekannt, in dem bewegten Wasser das etwas wärmere und dadurch specifisch schwerere nicht herabsinken und die gesammte Masse wird daher bis 0° abgekühlt. Die Spitzen rauher Körper erkalten dann etwas tiefer, weil sie ihre Wärme an das Wasser abgeben (?), es setzt sich Eis an ihnen an, welches sich zuerst an den Ufern bildet, dann stets tiefer herab an allen rauheren Stellen und so fort bis zum Boden der Flüsse hinab. Man ersieht aber bald, dafs diese Hypothese nicht allen ausgemachten Thatsachen genügt[2].

---

1 Preufs. Provincialblätter 1836. Juli.

2 Ueber die Eisbildung der Natur im Grofsen, das *Meereis* und die *Gletscher*, hat Hoffner ausführlich gehandelt; er kannte beide aus eigener Anschauung. Ueber die letzteren erwähne ich daher nur eine Abhandlung von Agassiz in Edinb. New Phil. Journ. N. XLVIII. p. 364 und eine andere ebend. N. LIV. p. 383. Noch erwähne ich eine unbedeutende und leicht zu erklärende Erscheinung. Beim Wechsel des Thauwetters mit dem Gefrieren oder nach dem anfänglichen Gefrieren findet man an nassen, schmuzigen Stellen häufig die Fufstapfen und sonstigen Vertiefungen mit einer dünnen Eisdecke überzogen, unter welcher das Wasser fehlt. Zerstöfst man diese, so dringt die Luft mit einigem Geräusche, selbst mit einem Knalle ein, ja sie drückt zuweilen so stark auf die Eisfläche, dafs diese mit einem Knalle zerspringt; durch eintretendes Thauwetter füllen sich die Höhlungen wieder mit Wasser. Godard in Lichtenberg's Magaz. Th. I. St. 1. S. 72 leitet dieses von der Verdünnung der Luft in den Räumen des thonigen Bodens ab, in die sich das Wasser hierdurch zurückzieht, nachdem sich eine Eisdecke über demselben gebildet hat und der umgebende nasse Boden durch Gefrieren erhärtet ist; bei eintretender Wärme mufs dann das Wasser zurückkehren. Auch das Ausbleiben einiger Brunnen in kalten Nächten soll aus dieser Ursache erklärbar seyn.

Den mitgetheilten Hypothesen über die Entstehung des Grundeises noch eine neue hinzuzufügen oder überhaupt über eine unter ihnen

504) Das *Quecksilber* galt wegen seines tiefliegenden Gefrierpunctes stets für ein überall nicht gestehendes Metall, bis erst gegen die Mitte des letzten Jahrhunderts das Gefrieren desselben bekannt wurde. Eine ausführliche Geschichte der ersten Versuche und Erfahrungen hierüber hat Blagden[1] zusammengestellt, woraus hier das Wesentlichste mit Weglassung der ausführlichen Erzählung von Nebenumständen mitgetheilt werden möge. Zuerst sah Gmelin im Jahre 1734 zu Jeniseisk das Quecksilber seines Thermometers bis — 120° F. herabsinken, was offenbar ein Beweis des Gestehns war, allein wegen der Gewalt des bei ihm herrschenden Vorurtheils, dafs dieses Metall nie in den Zustand der Festigkeit übergehe, glaubte er, es sey hierdurch eine so enorme Kälte gemessen worden, und als auch nachher wiederholt das Nämliche erfolgte, das Quecksilber aber wirklich gestanden zu seyn schien, leitete er dieses von dem Essig her, womit das Quecksilber gereinigt worden war. Einen bedeutenden Schritt weiter kam Braun[2] und constatirte zuerst

bestimmt zu entscheiden wage ich in der That nicht; sie haben sämmtlich Manches für sich und stützen sich alle auf Beobachtungen. Der Versuch mit Erbsen, welchen Gay-Lussac zur Erklärung anführt, würde alle Schwierigkeiten heben, seine Anwendung auf das Grundeis setzt indefs voraus, dafs die Steine und sonstigen Körper am Boden der Flüsse unter den Gefrierpunct des Wassers erkaltet seyn müfsten, was aber nicht erwiesen und nach den allgemein herrschenden Ansichten über das Verhalten der Wärme nicht einmal zulässig ist, denn die Steine und hervorragenden Körper erhalten ihre Wärme vom Wasser und geben sie wieder an dieses ab, welches Letztere nur dann geschehn kann, wenn sie selbst wärmer sind, mithin müfste das Wasser früher als sie unter den Gefrierpunct hinabgehn. Dennoch bin ich geneigt, den hervorragenden Steinen und sonstigen Körpern am Boden der Flüsse eine Mitwirkung bei der Bildung des Grundeises zuzuschreiben. Das Grundeis wird in der Regel während der Nacht gebildet, und so gut als der Erdboden nach dem Schwinden des erregenden Lichtes, namentlich der Sonnenstrahlen, schneller erkaltet, als aus der Strahlung folgen kann, wie hoch man deren Wirkung auch steigern mag, können sich auch die genannten Hervorragungen abkühlen, nachdem sie ihre erregte Wärme anhaltend an das Wasser abgegeben haben. Die Bildung des Grundeises wäre dann ein der Entstehung des Thaues und des Reifes analoger Proceſs.

1 Philos. Trans. T. LXXIII. P. II. p. 329. Leipz. Samml. zur Physik u. Naturg. Th. III. St. 3 u. 5. S. 347 u. 515.

2 De admirando frigore artificiali cet. Petrop. 1760. 4. Nov. Comm. Petrop. T. XI. p. 268. Addit. et Supplem. ib. p. 302.

Digitized by Google

das Gefrieren dieses Metalls, indem er am 14. Dec. 1759 ein Thermometer in eine Mischung von Schnee und rauchender Salpetersäure senkte, dasselbe bis — 352° F. herabsinken sah und den Zustand der Erstarrung deutlich erkannte; am 25sten wiederholte er den Versuch, erhielt ein ähnliches Resultat, zerbrach dann aber die Kugel und sah das Quecksilber als weiches Metall, hämmerbar, unelastisch und von dumpfem Klange. Nach der Bekanntwerdung dieser Thatsachen wurde die Aufmerksamkeit der Physiker auf diesen Gegenstand gerichtet, denn man wünschte nun um so mehr den Grad der Kälte zu wissen, wobei das Gestehn erfolgte. Dieser Bestimmung sich nähernd beobachtete Blumenbach[1] am 11ten Jan. 1774 das Gestehn des Quecksilbers in einer Mischung von Schnee und Salmiak, worin ein Weingeistthermometer — 10° F. (— 23°,33 C.) zeigte, welche Messung jedoch nach neueren Untersuchungen nicht richtig seyn kann. Unterdefs hatte die Societät zu London dem Gouverneur Hutchins zu Albany-Fort an der Hudsonsbai den Auftrag gegeben, in der dortigen strengen Kälte Versuche anzustellen, und dieser sah im Januar und Februar 1775 zweimal das Quecksilber wirklich gefrieren[2]. Bicker zu Rotterdam brachte im Jan. 1776 die Kugel des Thermometers bei — 17° C. äufserer Temperatur in eine kaltmachende Mischung und sah das Quecksilber bis — 70° herabsinken, wobei es ohne Zweifel gefroren war, doch glaubte er nur die Oberfläche amalgamartig erstarrt gesehn zu haben, statt dafs Fothergill um dieselbe Zeit bei — 13° C. Lufttemperatur den Versuch wiederholte und sich vom wirklichen Gefrieren des Quecksilbers überzeugte.

Alle diese Versuche wurden mit Quecksilberthermometern angestellt, womit man zugleich den Gefrierpunct des Metalls bestimmen wollte, ohne zu berücksichtigen, dafs dieses wegen der starken Zusammenziehung unmöglich sey, und daher kam es, dafs man nach Braun's Versuchen den Gefrierpunct auf — 352° F. setzte. Es war daher ein sehr vernünftiger Rath, den Cavendish und Black ertheilten, in das zum Gefrieren bestimmte freie Quecksilber ein Weingeistthermometer zu senken und durch dieses den Gefrierpunct zu bestimmen. Dieses

1 Gött. gel. Anzeigen 1774. St. 13.
2 Philos. Trans. T. LXVI. p. 174.

Digitized by Google

geschah in wiederholten Versuchen durch Hutchins[1] zu Albany-Fort im Jahre 1781, woraus sich ergab, dafs der Gefrierpunct nicht unter — 39°,5 C. liegen könne und die beobachteten tieferen Grade als Folge der Zusammenziehung zu betrachten seyen. Eigentlich konnte man dieses schon früher wissen, denn Pallas sah am 6. Dec. 1772 zu Krasnojarsk in Sibirien das Quecksilber durch natürliche Kälte nicht blofs im Thermometer, sondern auch in einem offenen Gefäfse zum festen Metalle erstarren, und als durch einen Nordwestwind das Aufthauen erfolgte, zeigte das Thermometer — 43°,33 C. Ebenso sah auch Laxmann[2] in Sibirien das Quecksilber in natürlicher Kälte gefrieren, worauf Euler und Kraft in Petersburg Versuche anstellten und hieraus folgerten, dafs das Quecksilber gefriere, wenn die Temperatur unter — 37°,5 herabsinke. Wenn es sich aber um eine genaue Bestimmung des Gefrierpunctes des Quecksilbers handelt, welcher dann zugleich der Schmelzpunct desselben seyn müfste, so darf man sich nicht wundern, dafs dieser so verschieden angegeben wird, denn es findet hierbei ohne Zweifel dasjenige statt, was oben (§. 495) bereits erörtert worden ist, sofern dieser Punct in Folge des Freiwerdens der latenten Wärme schwankt und daher höher zu liegen scheint, wenn dem Quecksilber durch natürliche Kälte diese Wärme allmälig entzogen wird, tiefer aber, wenn man dasselbe durch künstliche Mittel schneller zum Gefrieren bringt. So zeigte Guthrie[3], dafs es keineswegs so schwierig sey, bei starker äufserer Kälte das Quecksilber zum Gefrieren zu bringen, und dafs dieses Metall dabei ganz rein seyn könne, was man bis dahin bezweifelt hatte. Als die (oben §. 461) erwähnten Versuche, hauptsächlich von Walker, über die Erzeugung starker Kälte durch Mischungen von Schnee mit Salzen und Säuren bekannt und vielfach wiederholt wurden, gehörte das Gefrieren des Quecksilbers zu den gewöhnlich erzielten Resultaten, woran man die Kraft der angewandten Mischungen zu messen suchte, und bei den besseren gelang dieser Versuch in der Regel ohne grofse Schwierigkeiten selbst in

1 Philos. Trans. T. LXXIII. p. 303.

2 Nov. Acta Petrop. T. III. p. 60.

3 Nouvelles expériences pour servir à déterminer le vrai point de congélation du mercure. Petersb. 1785. 4.

Digitized by Google

einer Umgebung von mittlerer Temperatur, ohne jedoch eine scharfe Bestimmung des eigentlichen Gefrierpunctes zu geben. Nach den hierdurch erhaltenen Erfahrungen setzt man den Gefrierpunct des Quecksilbers auf — 39° C., und wenn Pouillet[1] ihn vermittelst seines thermomagnetischen Apparates bei — 40°,5 fand, so weicht dieses hiervon nicht bedeutend ab, dürfte aber wohl gar die richtigere Bestimmung seyn, da der Weingeist sich mit der abnehmenden Temperatur vermindert ausdehnt, mithin die tieferen Grade des Weingeistthermometers stets beträchtlich zu hoch sind. Vergleichen wir hiermit die oben erwähnte höchste Angabe von L. Euler und Kraft, wonach mindestens — 37°,5 Kälte zum Gefrieren des Quecksilbers erfordert werden, so wäre hiernach der Gefrierpunct des Quecksilbers zwischen — 37°,5 und — 39° C. des uncorrigirten Weingeistthermometers bestimmt. Der geringe Unterschied von 1°,5 C. könnte leicht als eine Folge der gröfseren oder geringeren Reinheit des Weingeistes in den gebrauchten Thermometern erscheinen, allein es ist aufserdem eine in dieser Beziehung höchst merkwürdige Erfahrung vorhanden. Ross[2], dem bei seinem Winteraufenthalte im nordamericanischen Polarmeere die tiefsten Grade der natürlichen Kälte zu Gebote standen, liefs zur Vermeidung jeder Verunreinigung das Quecksilber in hölzernen Gefäfsen gefrieren und fand dabei, dafs das Gestehn des Quecksilbers früher erfolgte, wenn die nämliche Masse wiederholt zum Gefrieren gebracht wurde; das frische nämlich gestand bei — 39° C., das öfter gefrorene bei — 35° C. des Weingeistthermometers.

505) Mit weit geringerer Schärfe lassen sich die Gefrierpuncte der übrigen Flüssigkeiten angeben, denn da sie, aufser dem *Brom*, alle zusammengesetzt sind und man sie daher nicht stets von gleicher Reinheit anwendet, so bleibt bei ihnen diese Bestimmung leicht unsicher. Vorzugsweise galt der reine Alkohol stets als eine jeder künstlichen Kälte widerstehende Flüssigkeit, und es mufste daher auffallen, als Charles Hutton[3] behauptete und in einer öffentlichen Vorlesung in der

1 Compt. rend. 1837. T. I. p. 513. Poggendorff's Ann. XLI. 151.

2 Narrative of a second Voyage in search of the North-West Passage cet. Lond. 1835. 4. App. p. CIX.

3 G. XLVI. 119. Annals of Philos. T. I. p. 221.

Digitized by Google

Versammlung des Edinburger Institutes wiederholte, dafs es ihm gelungen sey, nach Richter's Methode bereiteten absoluten Alkohol von 0,798 spec. Gewicht bei 16°,67 C., ja sogar von 0,784 specifischen Gewicht bei 19° C. äufserer Temperatur zum Gefrieren zu bringen. Das Verfahren, wodurch ihm dieses gelang und mittelst dessen er sogar alle Gase gefrieren zu machen hoffte, ist nicht angegeben, es läfst sich aber nicht leugnen, dafs Einiges von seiner Erzählung wahrhaft abenteuerlich klingt, z. B. dafs er einzelne Stücke des gefrorenen Alkohols zusammengelöthet habe, wozu er sich einer Stange gefrorenen Quecksilbers oder eines sehr erkalteten Strohhalmes bediente, zweier in Beziehung auf diesen Zweck so heterogener Körper, dafs man sich eines Lächelns über ihre Zusammenstellung nicht enthalten kann. Es gehörte aber ein kaum begreiflicher Grad von Dreistigkeit auf seiner Seite und von unbedingtem Vertrauen auf der Seite seiner Zuhörer dazu, dafs Letztere sich alle die wunderbaren Resultate vortragen liefsen, die Ersterer erhalten zu haben behauptete, ohne die drei Bestandtheile, aus denen der absolute Alkohol bestehn sollte und die er sich zu den weiteren Versuchen in gröfseren Quantitäten verschafft zu haben versicherte, auch nur einmal sich vorzeigen zu lassen. Gegenwärtig, nachdem durch die feste Kohlensäure weit tiefere Kältegrade erzeugt werden, als welche Hutton mit den ihm zu Gebote stehenden Mitteln erreichen konnte, ist genugsam erwiesen worden, dafs absoluter Alkohol sich zwar verdickt und also ohne Zweifel auch gefriert, allein in der bis jetzt erreichten Kälte nicht vollständig, und auf jeden Fall findet die behauptete Scheidung in drei verschiedene Flüssigkeiten nicht statt. Dagegen ergiebt sich aus der Zusammenstellung verschiedener Erfahrungen, dafs der Alkohol durch die Einwirkung der Kälte dickflüssiger, gleichsam ölartig wird, und zwar um so leichter, je gröfser der in ihm enthaltene Antheil Wasser ist. Hierbei müssen wir annehmen, dafs entweder die Kälte einen Theil des Alkohols ausscheidet und dieser die feinen Eistheilchen des Wassers in sich mechanisch verbreitet enthält, oder dafs eine solche Trennung nicht statt findet, vielmehr die unveränderte homogene Masse sich verdichtet und zuletzt völlig gesteht. Die erstere Hypothese ist die bei weitem wahrscheinlichere, denn es ist eine bekannte Sache, dafs durch das Gefrieren des Weines die mehr geistigen

Digitized by Google

Theile von dem in Eis verwandelten Wasser getrennt werden können. Aus leicht begreiflichen Gründen findet diese eigentliche Trennung des Wassers als Eis von den geistigeren Theilen bei geistigern Mischungen nicht statt, wohl aber eine Verminderung der Fluidität und ein höherer Grad von Dickflüssigkeit. Gewöhnlichen käuflichen Spiritus, dessen man sich zum Verbrennen bedient, sah ich selbst[1] bei — 28° C. sich ölartig verdicken, und PARRY beobachtete bei seinem Winteraufenthalte auf der Insel Melville, dafs stärkster Cognac in einer Kälte von — 45° C., die auf kurze Zeit bis — 48°,5 herabging, auf dem Verdecke des Schiffes in offenen Gefäfsen Syrupsdicke annahm. Diese Verdickung folgt schon aus der starken Zusammenziehung des absoluten Alkohols durch die Einwirkung intensiver Kälte, denn nach PARRY's[2] Messungen mit Kugeln an Thermometerröhren zieht sich Alkohol von 0,8156 spec. Gewicht bei 16°,44 C. zwischen 9°,78 und — 38°,5 um 0,000894 seines Volumens für 1° C. zusammen, hydrostatische Wägungen dagegen gaben diese Zusammenziehung für 1° C. zwischen 16°,44 und — 13°,5 beträchtlich gröfser, nämlich = 0,001022, was mit den oben (§. 488) gegebenen Bestimmungen so nahe übereinstimmt, als von unter ganz verschiedenen Bedingungen angestellten Versuchen zu erwarten steht, da noch obendrein die der englischen Physiker nicht durch Rechnung corrigirt sind[3]. MITCHEL[4] erzeugte mittelst fester Kohlensäure die tiefsten Kältegrade und fand, dafs Alkohol von 0,798 spec. Gewichte bei — 90° C. dem Oele, bei 98°,9 dem geschmolzenen Wachse glich.

506) Die Gefrierpuncte oder Schmelzpuncte der übrigen, mehr oder minder leicht gestehenden Flüssigkeiten sind in der unten mitgetheilten Tabelle, so weit sie bis jetzt bekannt wurden, aufgenommen, über einige derselben ist aber noch Folgendes zu bemerken. Die verschiedenen *Oele* gestehen bei sehr

---

1 Sur la dilatation de l'alcool absolu cet. in Mém. de l'Acad. de Petersb. 1834. p. 16.

2 Appendix to Capt. PARRY's second Voyage cet. Lond. 1825. 4. p. 260.

3 Die Tabelle §. 488 giebt für 9° C. eine Zusammenziehung von 0,001069 und für — 38° dieselbe = 0,000686, also im Mittel = 0,000878.

4 Silliman Amer. Journ. of Sc. and Arts T. XXXV. p. 353.

Digitized by Google

ungleichen Temperaturen, gemeines Rübsamenöl schon einige Grade über dem Gefrierpuncte des Wassers, und die fetten Oele theilen die Eigenschaft der thierischen Fette, des Wachses und ähnlicher Körper, dafs sie sich fortdauernd über und unter dem Puncte ihres allmäligen und stets zunehmenden Gestehns zusammenziehn. Feines *Mandelöl* gefror nach Ross[1] bei — 9°,45 C., und erhärtete durch gesteigerte Kälte so sehr, dafs eine bei — 34°,45 daraus geformte Kugel durch ein Bret geschossen wurde. Nach den Versuchen über das Gefrieren verschiedener Flüssigkeiten in tiefer, theils natürlicher, theils künstlicher Kälte, welche Parry[2] auf der Melville-Insel anstellte, gefriert *Sassafrasöl* in offenen Gefäfsen bei — 30°,56 C. gänzlich, in eine Thermometerkugel eingeschlossen wird es aber bei — 40° C. noch nicht fest. Bringt man das gefrorne Oel in eine Temperatur von — 23°,33, so wird ein Theil von glänzend gelber Farbe flüssig, und wenn man diesen abgiefst, so besteht der Rest aus langen weifsen Krystallen von der Form rechtwinkliger Parallelogramme, die auch in 10° C. Temperatur aufbewahrt nicht zerfliefsen; der abgegossene gelbe Theil gefriert durch die angegebene Kälte in kleinen spitzen Nadeln. Dabei bemerkte Parry noch eine unerklärbare Eigenthümlichkeit. Dem Lichte ausgesetzt gefror dieser gelbe Antheil in einer flachen Schale schon bei — 26°,7, im Finstern aber noch nicht bei — 42°,8. Oft blieb derselbe bei — 40° Temperatur mehrere Tage flüssig, gefror aber augenblicklich beim Zutritt des Lichtes. Zur Nachtzeit bei einem glänzenden Nordlichte wurde diese Substanz dickflüssig, wie Honig, ohne Krystallisation, aber diese erfolgte sogleich beim Eintritt des Zwielichtes. Bei *Schwefeläther* will Parry bemerkt haben, dafs schon bei — 24°,5 ein Theil gefroren sey, doch konnte er das Ganze noch nicht bei — 42°,8 zum Gefrieren bringen. Man wird hiernach veranlafst zu vermuthen, dafs der von ihm gebrauchte Schwefeläther verunreinigt seyn mochte, denn Mitchell[3] versichert, dafs der von ihm angewandte durch künstliche Kälte mittelst fester Kohlensäure in — 98°,9 Temperatur

1 Narrative of a second Voyage. App. p. CIX.

2 Appendix to Capt. Parry's second Voyage cet. Lond. 1825. 4. p. 260.

3 A. o. a. O.

Digitized by Google

ganz unverändert geblieben sey. *Schwefelkohlenstoff* veränderte sich nach Parry nicht in natürlicher Kälte von — 42°,8 und auch durch künstliche Kälte konnte er keine Veränderung desselben hervorbringen. Ebendieses war der Fall bei *Chlorzinn; Chlorphosphor* dagegen wurde bei — 40° dickflüssig, wie Oel, und gefror bei — 43°,9. Die *schweflige Säure* gefror nach Mitchell bei — 78°,9 und der gefrorne Antheil fiel in dem flüssigen nieder. Im *Salpeteräther* zeigten sich nach Parry in natürlicher Kälte von — 43°,33 sehr feine Flocken, wie Federn, dann nahm er aber in einer durch Alkohol und Schnee erzeugten künstlichen Kälte die Consistenz des Oeles an und gefror gänzlich bei ungefähr — 51° bis — 53° C. Concentrirte *Salpetersäure* gefror durch künstliche Kältemischung bei ungefähr — 45°,5, verdünnte von 1,26 spec. Gewicht bei — 28°,9. Concentrirte Schwefelsäure gefror erst bei — 40°, in zunehmender Wärme zerfloss sie aber erst wieder bei — 37°,2; mit der Hälfte Wasser verdünnt gestand sie zum Theil bei — 32°,2, gänzlich aber bei — 34°,5.

507) Es läfst sich hier noch eine in naher Verbindung stehende Reihe von Versuchen anknüpfen, welche Parry zugleich mit den erwähnten Kälteversuchen anstellte, da ihm die zu Melville herrschende ausnehmend tiefe Temperatur so vortreffliche Hülfsmittel hierzu darbot. Diese bezogen sich auf die Frage, bei welchen Kältegraden die beim Gefrierpuncte des Wassers noch expansiblen Gase zur tropfbaren Flüssigkeit übergehn. *Schwefligsaures Gas* verdichtete sich bei — 32°,2 zu einer weifsen Flüssigkeit, die Verdichtung nahm zu, als die Erkältung bis — 40° herabkam, und die entstandene Flüssigkeit flofs tropfenweise an den Wandungen des Gefäfses herab, auch wurden einige Tropfen einer glänzenden orangefarbenen Flüssigkeit erzeugt. Diese Resultate sind auffallend, denn da der Siedepunct dieser Säure bei — 10° C. liegt, so mufs sie auch unter dieser Temperatur tropfbar-flüssig werden, ohne der so intensiven Kälte von — 32°2 zu bedürfen, es sey denn dafs sie bei ihrer gewöhnlichen Bereitung einem stärkeren Drucke ausgesetzt worden wäre, welcher ihren Uebergang zum tropfbar-flüssigen Zustande beschleunigen könnte. Da nicht angegeben ist, auf welche Weise die von Parry angewandte Säure bereitet wurde, so bleibt ungewifs, ob dieselbe allezeit von gleicher Beschaffenheit ist, jenachdem man verschiedene Methoden der

Digitized by Google

Bereitung wählt. *Salpetrigsaures Gas* wurde bei — 32°,2 farblos und verwandelte sich in eine gelbliche ölartige Flüssigkeit, bei — 40° aber bildeten sich einige gelbliche Krystalle. Ohne Mitwirkung des Lichtes[1] wird das Gas in eine tropfbare Flüssigkeit verwandelt, gefriert aber noch nicht bei — 43°,3 C. *Ammoniakgas* fing bei — 40° C. an flüssig zu werden. Endlich gelang es auch, *Salpetergas* (*nitrous oxyde*) durch eine Kälte von — 40° bis — 42°,8 tropfbar-flüssig zu machen, die erzeugte Flüssigkeit war zähe und farblos, auch erschienen in derselben einige kleine Krystalle, die wie Fliegenbeine an den innern Wandungen des Gefäfses hafteten und durch Reiben an der Aufsenseite mit einem seidenen Taschentuche elektrisch abgestofsen wurden. Den höchsten Kältegraden von — 44° C. widerstanden *kieselhaltiges* und *reines flufssaures Gas*, *ölerzeugendes Gas*, *salpetersaures Gas*, in welchem sich jedoch einige Krystalle zeigten, *Sauerstoffgas* und *salzsaures Gas*. Nicht zur Flüssigkeit gebracht, aber verändert wurde *Kohlensäure*, indem sich einige weifsliche Krystalle an die Glaswände anlegten[2], *Chlor* wurde schon von — 32°,2 an farblos; aber es flüssig zu machen und zum Krystallisiren zu bringen gelang ohne Compression nicht bei — 43° C. *Schwefelwasserstoffgas* erlitt eine Zersetzung, indem ein dunkelfarbener Antheil desselben über dem Boden ruhte, der durch steigende Wärme sogleich verschwand, auch wurden an den oberen Theilen der Wandungen einige Krystalle gebildet, und mit der Zeit setzten sich schwarze Flecke ab. Man mufs jenen Reisenden dankbar dafür seyn, dafs sie in so grimmiger Kälte auf die Erweiterung der Wissenschaft durch diese interessanten Versuche bedacht waren.

Beim weiteren Verfolgen der Erscheinungen des Schmelzens und Gefrierens der verschiedenen Körper finden wir im Allgemeinen, dafs zunehmende Wärme den Zustand der Festigkeit in den der tropfbaren Flüssigkeit zu verwandeln vermag, allein so wie wir gesehn haben, dafs unterhalb des gleichsam als Grenzscheidung angenommenen Punctes des schmel-

---

1 Dieses bezieht sich vermuthlich auf das im vorigen Paragraph angegebene eigenthümliche Verhalten des Sassafrasöls.

2 Wie man jetzt weifs, war dieses ohne Zweifel feste Kohlensäure, wie sie von Thilorier später durch starken Druck und eigene Verdampfung dargestellt worden ist. Beide Entdeckungen wurden unabhängig von einander gemacht.

Digitized by Google

zenden Eises einige Körper dem Einflusse der höchsten, bis jetzt erreichten Kältegrade widerstehn, gewahren wir auch, dafs oberhalb desselben andere durch die Einwirkung der stärksten Hitze nicht in den Zustand der tropfbaren Flüssigkeit übergehn. Ueber das Schmelzen der Körper in höheren Wärmegraden, als wobei das Eis flüssig wird, sind zwar ungleich mehr Erfahrungen vorhanden, als über das Gefrieren unterhalb dieser Normaltemperatur, weil es viel leichter ist, hohe Grade der Hitze, als intensive Kälte hervorzubringen, einer genauen Bestimmung der Temperaturen aber, wobei nach beiden Seiten hin das Schmelzen eintritt, steht das gleiche Hindernifs entgegen, dafs wir zwar für mittlere Wärmegrade hinlänglich genaue Thermometer besitzen, diese uns aber für die höchsten Hitzegrade noch mehr mangeln oder mindestens schwieriger zu gebrauchen sind, als die für die tiefsten Kältegrade. Zum Glück sind in den neuesten Zeiten auch hierin bedeutende Fortschritte gemacht worden, wie aus dem Verfolge der Untersuchungen hervorgehn wird. Ehe wir aber die verschiedenen höher liegenden Schmelzpuncte aufsuchen, mögen erst einige allgemeine Betrachtungen vorausgehn.

508) Sofern der Theorie nach die Wärme als repulsives Princip gilt, insbesondere wenn der verschiedene Aggregatzustand der Körper nach Laplace als die Folge des stabilen Gleichgewichtes der beiden in stetem Conflicte befindlichen Molecularkräfte, der Attraction und der Repulsion, betrachtet wird, folgt nothwendig, dafs Erhöhung der Temperatur zuerst Vergröfserung des Volumens und dann den Uebergang zur Flüssigkeit bei festen Körpern und zur Dampfform bei flüssigen herbeiführen müsse, und eben die Allgemeinheit dieses Verhaltens ist die Grundlage der hierauf gebaueten Hypothese, wonach die *Wärme* als *repulsive Kraft* oder als deren Träger erscheint. Um so auffallender mufs es aber seyn, wenn sich Ausnahmen von dieser Regel finden, ja die ganze Hypothese müfste als nichtig erscheinen, wenn es deren wirklich gäbe, weil hieraus hervorgehn würde, dafs die Wärme nicht allgemein als repulsives Princip gelten könnte, wenn sie sich in einigen Fällen nicht als solches zeigte. Wirklich kommen aber solche Abweichungen vor, allein sie sind nur scheinbar und vermögen das allgemeine Gesetz nicht umzustofsen, weswegen wir dasselbe bisher stets als gültig betrachteten. Zuerst giebt

Digitized by Google

es verschiedene Salze, namentlich weinsteinsaure Kalksalze, welche im Wasser gelöst in höheren Temperaturen wieder trübe werden und niederfallen, obgleich sie sich in niederen als völlig klare Lösungen zeigten. Diese alle oder auch nur eine grofse Zahl derselben hier namhaft zu machen würde nicht angemessen seyn, vielmehr genügt es, nur im Allgemeinen zu bemerken, dafs hierbei nicht die Einwirkung der repulsiven Wärme auf die der Anziehung folgenden Molecüle der Körper unmittelbar in Betrachtung kommt, sondern unter vielfach modificirten Bedingungen. Der organischen, vielfach zusammengesetzten Salze nicht zu gedenken bestehn alle unorganische mindestens auf doppelt binären Verbindungen, und die Wärme kann daher die vier vereinten einfachen Körper auf eine Weise verbinden, dafs in den neuen Verbindungen die Attraction ein Uebergewicht über die Repulsivkraft selbst der vermehrten Wärme erhält; kommt obendrein noch Wasser oder ein sonstiges Lösungsmittel hinzu, so ist leicht vorstellbar, dafs die eben durch den Einfluſs erhöhter Wärme erzeugten neuen Verbindungen minder löslich sind, als die früher bestandenen, die durch verminderte Temperatur wieder hervortreten. Zur Erläuterung der Sache kann eine bekannte Erfahrung dienen. Wenn man salzsauren Kalk und verdünnte Schwefelsäure, beide im Zustande vollständiger Liquidität, zusammengiefst, so wird Wärme ausgeschieden, und dennoch entsteht eine feste Masse, weil die Verbindung der Schwefelsäure mit dem Kalke ein so viel weniger lösbares Salz (Gyps) bildet, dafs die flüssige und verdünnte Chlorwasserstoffsäure mechanisch zurückgehalten wird.

Um einige Thatsachen hier anzuführen, benutze ich das, was Osann[1] über das vorliegende Problem mitgetheilt hat. Nach ihm nahm Lassone[2] zuerst die auffallende Erscheinung der durch Wärme verminderten Lösbarkeit wahr, indem er in eine siedend heifse Solution von Seignettesalz ätzenden Kalk brachte, wodurch die Flüssigkeit dick und weifslich wurde, beim Filtriren aber klar durch das Filtrum flofs, worauf das Filtrat in der Siedehitze abermals gerann und beim Erkalten sich wieder völlig klar zeigte. Als Lassone die überschüssige

1 G. LXIX. 283.

2 Mém. de l'Acad. 1773. p. 214. Crell's chem. Journ. Th. IV. S. 109.

Säure des Weinsteins mittelst Kreide neutralisirte und dann dieses Gemisch mit Kalilauge erhitzte, trübte sich die Masse beim Erhitzen und löste sich beim Erkalten wieder auf. Gay-Lussac[1] erwähnt, dafs essigsaure Thonerde, mit einigen von ihm genannten Salzen gemischt, in der Hitze gerinnt, indem die Thonerde ausgeschieden wird, beim Erkalten wird letztere aber wieder aufgelöst. Osann fand durch eigene Versuche Lassone's Erfahrungen bestätigt und entdeckte aufserdem das nämliche Verhalten bei den Verbindungen des Kalkes mit neutralem und mit saurem weinsteinsaurem Natron; als er aber weinsteinsauren Kalk im Ueberschufs mit Kalilauge kochte, so dafs beim Filtriren der erkalteten Flüssigkeit ein Theil unaufgelöster weinsteinsaurer Kalk zurückblieb, gerann diese Flüssigkeit beim Erhitzen so, dafs man das sie enthaltende Glas umkehren konnte. Ebendieses fand statt bei einer Verbindung von weinsteinsaurem Kalk mit Natronlauge, und der weinsteinsaure Kalk ist daher derjenige Körper, welcher das angegebene abnorme Verhalten zeigt, doch findet es auch bei weinsteinsaurem Strontian mit Kali- oder Natronlauge statt. Kalk in einer Auflösung von Zucker gekocht und nach gänzlichem Erkalten filtrirt giebt gleichfalls eine in der Hitze gerinnende Flüssigkeit[2]. Graham[3] giebt die Ursache dieser Anomalie, die er, aufser bei den Kalkhydraten, auch bei den Lösungen der neutralen phosphorsauren Magnesia (durch Niederschlagung einer Lösung des phosphorsauren Natrons mittelst schwefelsauren Magnesiumoxyds bereitet) wahrnahm, etwas näher an. Hiernach findet dieses Verhalten blofs bei solchen Hydraten statt, welche eine schwache Verwandtschaft zu dem aufgenommenen Wasser haben, die dann durch die Wärme noch mehr geschwächt wird. Auch die Kieselerde ist getrocknet im Wasser unlöslich, als Hydrat aber löst sie sich in demselben allerdings auf.

509) Die hier angegebenen Thatsachen gehören zunächst in das Gebiet der Chemie, ganz eigentlich der Physik angehörig

1 Ann. de Chim. et Phys. T. LXXIV. p. 195. Schweigger's Journ. V. 48.

2 Lowitz beobachtete dieses zuerst; s. Crell's chem. Ann. Th. I. S. 347.

3 Annals of Philos. 1827. Juli. Wiener Zeitschrift Th. III. S. 493.

Digitized by Google

ist aber ein anderes Phänomen, welches man meistens mit jenem für verwandt oder gar identisch hält, obgleich es wesentlich davon verschieden ist. Auch der *Schwefel* hat die Eigenschaft, durch vermehrte Wärme aus dem festen Zustande in den der Flüssigkeit überzugehn; wird er dann aber stärker erhitzt, so zeigt er sich in einem hohen Grade dickflüssig, so dafs man das ihn enthaltende Gefäfs umkehren kann, ohne dafs er selbst nur an den Rändern herabfliefst. Läfst man ihn bis zur früheren Temperatur erkalten, so tritt der Zustand der Dünnflüssigkeit wieder ein, und ebendieses ist der Fall, wenn man die Temperatur, in welcher er aus dem geschmolzenen Zustande in den der Zähigkeit übergeht, noch mehr erhöht, obgleich die dann statt findende Fluidität anfangs etwas geringer ist, als die früher bei niedrigerer Temperatur erzeugte. Bei noch mehr wachsender Hitze tritt das Sieden ein, und auf dieses folgt schnell die Sublimation. Um diese Erscheinung einfach wahrzunehmen, darf man nur Schwefel in eine 2 bis 5 Lin. weite, am untern Ende verschlossene Glasröhre von etwa 12 Zoll Länge bringen und diese über Kohlen erhitzen. Der Schwefel wird bald dünnflüssig und zwar in seiner ganzen Masse, wenn man ihn lange genug in der zu diesem Schmelzen erforderlichen Temperatur erhält. Steigert man die Hitze, so verwandelt sich die gelbliche klare Flüssigkeit allmälig in eine zunehmend dunkler werdende, röthlich braune, minder flüssige und zuletzt gänzlich starre, die aber durch Verminderung der Wärme ihre vorige Fluidität wieder erhält, bis nach gehöriger Erkaltung der Zustand der Festigkeit wieder eintritt. Man kann diesen Wechsel nach Belieben oft wiederholen, doch habe ich gefunden, dafs der mehrmals durch Hitze zum Gestehn gebrachte Schwefel seine hellgelbe (schwefelgelbe) Farbe verliert und eine mehr schmuzig weifse, ins Braune übergehende annimmt. Den Schwefel nach dem Gestehn in höherer Hitze durch noch weiter erhöhte Temperatur nochmals flüssig zu machen ist nicht so leicht, weil die Wärme hierzu beträchtlich seyn mufs und dann bald Sublimation erfolgt.

Dieses merkwürdige, jetzt allgemein bekannte, anomale Verhalten wurde zuerst von Gehlen und Buchholz wahrgenommen[1], nachher aber von sehr vielen bestätigt, unter denen

1 Gehlen's Journ. der Chem., Phys. u. Miner. Th. IV. S. 504.

Dumas[1] die den verschiedenen Zuständen zugehörigen Wärmegrade angegeben hat. Nach diesem krystallisirt der flüssige Schwefel bei 108° C., welches dann zugleich auch sein Schmelzpunct seyn mufs, und hat bei 110° im Zustande vollkommener Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe, die bei fortdauernder Flüssigkeit und einer Temperatur von 140° ins Dunkelgelbe übergeht. Bei 170° wird die Flüssigkeit dick und orangegelb, nimmt bis 190° an Dicke zu, wird bei 220° zähe und röthlich, von 230° bis 260° im Zustande grofser Zähigkeit braunroth[2]. Nach Mitscherlich[3] ist der Schmelzpunct des Schwefels bei 111° zu setzen; in einer etwas vermehrten Temperatur zeigt er sich vollkommen flüssig, klar und gelb, wie Bernstein; von 160° an beginnt er dickflüssig und braun zu werden und ist bis etwas über 200° erhitzt so dickflüssig, dafs man das Gefäfs, worin er sich befindet, umkehren kann, ohne dafs er herausfliefst. Setzt man die Erhitzung noch weiter, bis zu 316° fort, so siedet der flüssige Schwefel. Die Thatsache selbst ist hiermit genügend festgestellt, und es dürfte nicht eben nöthig seyn, den Umfang derselben noch zu erweitern; allein die Erklärung eines so ungewöhnlichen Verhaltens ist ebenso wichtig als schwierig. Liefse sich gar kein Grund finden, auf den man diese Abweichung von der allgemeinen Regel, wonach die zunehmende Wärme die Molecüle der Körper stets weiter von einander entfernt, zurückzuführen vermöchte, so könnte die Wärme selbst nicht als eigentlich repulsive Potenz erscheinen, weil ihr, wenn auch nur in diesem einzigen Falle, dieser ihr eigentliches Wesen bezeichnende Charakter fehlte. Was zur Erklärung der oben genannten Erscheinungen angeführt worden ist, leidet auf den Schwefel keine unmittelbare Anwendung, denn jene Körper können leicht dadurch unlöslicher werden, dafs die Wärme andere, als die früher vorhandenen, im Wasser weniger lösbare Verbindungen erzeugt; von einer leichteren oder schwereren Lösbarkeit des Schwefels in einem heterogenen Menstruum ist aber nicht die Rede, sondern von

1 Ann. de Chim. et Phys. T. XXXVI. p. 88. Poggendorff's Ann. XI. 166.

2 Bei den angegebenen Versuchen mit Schwefel in einer Glasröhre gewahrt man blofs einen Uebergang der hellgelben Flüssigkeit in eine zunehmend dunkler werdende röthlich-braune.

3 Lehrbuch der Chemie. Berlin 1831. Bd. I. S. 40.

Digitized by Google

dem beginnenden und mit Zunahme der Temperatur verminderten Schmelzen desselben. Die Aufgabe wird noch schwieriger dadurch, dafs der Schwefel, wenn man diese Unterbrechung abrechnet, wie alle andere Körper durch den Einfluſs der Wärme aus der Starrheit in den Zustand der tropfbaren Flüssigkeit und von diesem zur Dampfform übergeht.

Eine eigentliche und zugleich genügende Erklärung ist, so viel ich weifs, noch nicht gegeben worden, auch dürfte dieselbe vor der Hand, und ohne eine Vermehrung der bis jetzt bekannten Thatsachen, nicht möglich seyn; inzwischen können wir das Phänomen mit andern auf eine solche Weise in Verbindung bringen, dafs es uns nicht zwingt, das wichtige Gesetz vom stabilen Gleichgewichte der beiden Kräfte, die den verschiedenen Aggregatzustand der Körper bedingen und für deren eine wir die Wärme halten, oder mindestens den Satz, dafs die Wärme ihrer wachsenden Intensität proportional die Molecüle der Körper stets weiter von einander entfernt, deswegen aufzugeben. Nach Schweigger[1] liegt die Ursache in der *Krystall-Elektricität*, wogegen Osann[2] mit Recht erinnert, man wisse eigentlich nicht recht, was Krystall-Elektricität sey, ob sie hierbei statt finde, und noch viel weniger, wie sie diese specielle Wirkung hervorzubringen vermöge. Letzterer setzt sie vielmehr mit den analogen Erscheinungen bei den Kalksalzen in Verbindung und hält deswegen den Schwefel für einen zusammengesetzten Körper; allein zu dieser Annahme ist kein genügender Grund vorhanden, vielmehr sagt Mitscherlich[3]: „da der zähe, braune Schwefel chemisch „durchaus nicht vom spröden Schwefel verschieden ist, so „folgt, dafs eine und dieselbe Substanz, wenn sie verschiedentlich behandelt wird, ganz verschiedene Eigenschaften haben könne.“ Dieser Satz, weiter entwickelt, bringt uns der wahren Erklärung mindestens sehr nahe. Der Schwefel ist nach einer Menge von Erfahrungen ein Körper, dessen Molecüle einer veränderlichen Lage gegen einander fähig sind. Von diesen verschiedenen Lagen gegen einander überzeugt uns sein optisches Verhalten, insofern seine Farbe bei den ungleichen

1 Dessen Journ. Th. V. S. 57. Th. VIII. S. 294.
2 G. LXIX. 296. Vergl. Poggendorff's Ann. XXXI. 88.
3 A. a. O. S. 42.

Digitized by Google

Flüssigkeitsgraden sich ändert. Noch mehr können wir uns hiervon überzeugen, sobald wir die Eigenschaften berücksichtigen, die derselbe zeigt, wenn er in den wechselnden Flüssigkeitszuständen plötzlich erkaltet und seine Molecüle somit ihre dermalige eigenthümliche gegenseitige Lage, mindestens gröfstentheils, beibehalten. Diesem analog ist die ungleiche Aggregation der Molecüle verschiedener Körper nach schnellem und langsamem Erkalten, worauf der bleibende Zustand ihrer Sprödigkeit, Elasticität und Biegsamkeit beruht. Nach Dumas[1] wird der bei 110° flüssige Schwefel nach plötzlichem Erkalten sehr brüchig und gelb, und dieses ist bis 140° der Fall, obgleich er dann schon dunkler gelb wird. Bei 170° zeigt er sich dicker und orangegelb, nach schnellem Erkalten aber weniger brüchig und gelb. Plötzlich erkaltet bei 190°, wenn er dickflüssiger und orangefarben war, behält er zwar die gelbe Farbe, ist aber anfangs weich und durchsichtig und wird später von selbst brüchig und undurchsichtig. Steigt die Erhitzung bis 220°, wobei er zähe und röthlich erscheint, so ist die schnell erkaltete Masse bernsteinfarben, weich und durchsichtig. Von 230° bis 260° erhitzt zeigt sich die schnell erkaltete, sehr zähe und braunrothe Masse sehr weich, durchsichtig und röthlich; beim Siedepuncte endlich, welchen Mitscherlich bei 316° setzt, zeigt er sich von braunrother Farbe und minder zähe, nach schnellem Erkalten aber sehr weich, durchsichtig und braunroth. Hieraus folgt schon nothwendig, dafs die Molecüle des Schwefels bei verschiedenen Wärmegraden eine verschiedene gegenseitige Lage gegen einander annehmen müssen, die sie beim schnellen Erkalten, wenn man die geschmolzene Masse in kleinen Theilen, z. B. wenn er flüssig ist, als feinen Strahl, in vieles kaltes Wasser bringt, ganz oder wenig verändert beibehalten. Wären die angeführten Thatsachen nicht genügend, um dieses zu beweisen, so würde es schon unverkennbar aus dem Umstande hervorgehn, dafs der Schwefel zwei Krystallformen hat. Nach Mitscherlich's[2] Untersuchungen läfst sich die eine, welche dem natürlichen Schwefel eigen ist und sich auch bei dem aus dem Schwefelkohlenstoff krystallisirten zeigt,

1 Ann. de Chim. et Phys. T. XXXVI. p. 83. Poggendorff's Ann. XI. 166.

2 Ann. de Chim. et Phys. T. XXIV. p. 264.

auf ein Oktaëder mit rhombischer Basis zurückführen und gehört also zum zwei- und zweigliedrigen Systeme, die andere, welche man bei dem geschmolzenen und langsam erstarrten Schwefel wahrnimmt, hat ein schiefes Prisma mit rhombischer Basis zur Grundform und würde also nach Weiss zum zwei- und eingliedrigen Systeme gehören. Die Richtigkeit dieser Thatsachen geht mit Sicherheit aus den genauen durch Rudberg[1] angestellten Messungen hervor, wodurch die den beiden Formen zugehörigen Winkel aufgefunden wurden; und wenn man hinzunimmt, dafs der unter verschiedenen Bedingungen erstarrte Schwefel, sich selbst überlassen, allmälig Farbe und Härte ändert, mithin zur eigentlichen oder veränderten Krystallisation übergeht, so läfst sich mit dieser Eigenthümlichkeit auch diejenige leicht in Verbindung bringen, die er rücksichtlich seines Schmelzens zeigt, ohne hierin einen Beweis gegen die Zulässigkeit des allgemeinen, über das Verhalten der Wärme aufgestellten Gesetzes zu finden. Als Talbot[2] eine kleine Menge Schwefel zwischen zwei sich nahe berührenden Glasscheiben über einer Weingeistlampe erhitzte, entfernte sich der Schwefel von der untern Platte und setzte sich an der oberen in vielen Tausenden kleiner Massen an. Wurden die gröfsten der durchsichtigen Partikelchen mit dem Mikroskope betrachtet, so erschienen sie als planconvex, mit der flachen Seite am Glase haftend, und waren so genau sphärisch, dafs selbst die kleineren das Bild eines entfernten Lichtes in ihrem Brennpuncte darstellten; nach einigen Stunden aber hatten zwar die kleineren diese ihre Durchsichtigkeit beibehalten, die gröfseren aber waren in Folge einer vorgegangenen Veränderung der gegenseitigen Lage ihrer Molecüle undurchsichtig geworden. Eine solche, selbst nach dem Erkalten im Innern vorgehende Veränderung stimmt auch mit den durch Mitscherlich und Andere[3] gemachten Beobachtungen überein[4].

---

1 Poggendorff's Ann. II. 423.

2 London and Edinb. Philos. Mag. N. XLVI. p. 189.

3 Vergl. Philos. Magaz. and Annals cet. N. Ser. T. III. p. 144 u. 152.

4 Um die Zahl der Eigenthümlichkeiten im Verhalten des Schwefels noch zu vermehren, verweisen wir auf die oben §. 491 mitgetheilte Beobachtung von Despretz, wonach der flüssige Schwefel der allgemeinen Regel bei tropfbaren Flüssigkeiten zuwider mit zunehmen-

Digitized by Google

510) Eine zweite allgemeine, auf das Schmelzen und Gefrieren der verschiedenen Körper sich beziehende Bemerkung betrifft den Unterschied der zum Zerfliefsen der Körper erforderlichen Temperaturen, jenachdem dieselben einfach oder zusammengesetzt sind. Nach theoretischen Gründen sollte man sich für berechtigt halten zu schliefsen, dafs der Schmelzpunct zusammengesetzter Körper einer Temperatur zugehöre, welche die mittlere zwischen den beiden ist, wobei die einzelnen Körper schmelzen, oder dafs der leichter schmelzbare Bestandtheil diese seine Eigenschaft an den mit ihm verbundenen übertrage, allein es darf als allgemeine Regel gelten, dafs alle zusammengesetzte Körper bei einer niedrigern Temperatur schmelzen, als welche dem Mittel ihrer beiden Schmelzpuncte zugehört, ja dafs sogar der Schmelzpunct der Zusammensetzung tiefer liegt, als der dem leichtflüssigsten Bestandtheile zugehörige. In den älteren Vorträgen über Physik pflegte man zwei in das Gebiet der Schmelzungen gehörige Apparate zu zeigen, die neuerdings ganz in Vergessenheit gerathen sind und die ich gelegentlich erwähne, falls sie künftig einmal wieder hervorgehoben werden sollten; der eine heifst das *Blut des heiligen Januarius*, der andere das *Wetterparoskop*. Das erstere[1] besteht aus einer Zusammensetzung von Wallrath (*sperma ceti*) und Terpentinspiritus, mit Ochsenzungenwurzel roth gefärbt, welche in eine Glasröhre von geeigneter Gröfse gebracht und diese dann hermetisch verschlossen wird. Man stellt die Mischung so her, dafs sie bei etwas mehr als mittlerer Temperatur flüssig ist, in etwas geringerer Wärme aber gesteht; sie ist daher im gewöhnlichen Zustande fest, wird aber durch die Wärme der Hand flüssig und hat bei hinlänglich dunkler Farbe einige Aehnlichkeit mit dem Blute, unterscheidet sich aber von dem

---

der Hitze sich abnehmend ausdehnt. Allerdings führen die Formeln zur Berechnung der Volumensvermehrung zu einer gleichen Anomalie, allein factisch ist dieselbe noch bei keiner andern Flüssigkeit, als beim Schwefel, nachgewiesen worden und steht daher wohl unfehlbar mit den übrigen Anomalieen dieses eigenthümlichen Körpers in Verbindung.

1 Ungeachtet ich in diesem Augenblicke den Apparat nirgends angegeben finden kann, so erinnere ich mich doch sehr gut, dafs ich den Versuch in Lichtenberg's Vorlesungen gesehn und auch Glasröhren mit dieser Mischung verfertigt habe.

Digitized by Google

ächten in Neapel dadurch, dafs es ruhig zerfliefst, letzteres aber schäumend aus dem Glase emporsteigt. Das Wetterparoskop[1] besteht aus einer Auflösung des gereinigten Kampfers in nicht absolutem Alkohol. Die Auflösung wird um so weniger reichhaltig an Kampfer, je mehr Wasser dem Alkohol zugesetzt ist, und hat die Eigenthümlichkeit, dafs bei Verminderung der Temperatur der Kampfer in zusammenhängenden Nadeln baumartig oder vielmehr dem Farrenkraut ähnlich ausgeschieden wird. Bringt man daher die Auflösung in geeignete Glasröhren und schmelzt man diese an beiden Enden zu, so lassen sie sich aufhängen, und bei eintretender Temperaturverminderung wird die Ausscheidung erfolgen. Da die Ausscheidung des Kampfers in so viel höheren Temperaturen eintritt, je mehr Kampfer aufgelöst ist, so kann man mehrere Apparate dieser Art verfertigen, und wenn man dann diejenigen Wärmegrade kennt, welche die Ausscheidung bei den einzelnen bewirken, so kann man aus der beginnenden Krystallisation annähernd auf die Temperatur der Umgebung schliefsen. Hiernach können diese Apparate als unvollkommene Thermometer dienen.

Gegenwärtig dient hauptsächlich das leichtflüssige Metallgemisch, das sogenannte *Rose'sche Metall*, als Beispiel und zum Beweis, wie sehr der Schmelzpunct der Metalle durch ihre Verbindung mit einander herabgebracht wird, denn alle drei Metalle, woraus dasselbe besteht, schmelzen erst in bedeutend hoher Temperatur über dem Siedepuncte des Wassers, die Mischung aber schon unter demselben[2]. Die Sache mufs seit lange schon bekannt gewesen seyn, denn die Blecharbeiter bedienen sich zum Löthen einer Verbindung aus Zinn und Blei, theils wegen des wohlfeileren Preises des letzteren Metalles, theils weil die Mischung leichter schmilzt, als selbst der leichtflüssigste Be-

1 Lichtenberg (vermischte Schriften Bd. VIII. S. 124) giebt an, dafs Romieu im Jahre 1746 zuerst das Auskrystallisiren des Kampfers aus verdünntem Alkohol wahrgenommen und in Mém. de l'Acad. 1756 (daraus in Hamburger Mag. Th. XI. S. 78) bekannt gemacht habe. Als Erfinder dieses Apparates gilt Joseph Barth aus Nürnberg. Seit 1792 waren Wetterparoskope sehr beliebt und wurden in Menge verkauft. Was Lichtenberg gegen die Wortbildung sagt, ist richtig, doch soll es nicht Wetterbaroskop, sondern Paroskop heifsen, weil es das Wetter vorherverkündigt.

2 Vergleiche Rudberg über das Erkalten der Legirungen dieser Metalle, oben §. 457.

standtheil beider, das Zinn. Rose[1] aber lenkte zuerst die Aufmerksamkeit auf diejenige Mischung, welche schon im siedenden Wasser flüssig wird und nach seiner Angabe aus 2 Th. Wismuth, 1 Th. Blei und 1 Th. Zinn besteht. Ein anderes Mischungsverhältnifs giebt d'Arcet[2] an, nämlich 8 Th. Wismuth, 5 Th. Blei und 3 Th. Zinn, Döbereiner[3] dagegen hält 118 Th. Zinn, 207 Th. Blei und 284 Th. Wismuth für das zweckmäfsigste Verhältnifs, doch ist für den gewöhnlichen Gebrauch nicht nothwendig, ein scharf bestimmtes Verhältnifs inne zu halten, wenn man nur ein den angegebenen genähertes wählt, worin stets die Menge des Wismuths gegen die der beiden übrigen am gröfsten ist. Die Metallmischung wird wegen dieses ihres eigenthümlichen Verhaltens zu manchen Zwecken benutzt, und weil sie zugleich vom Wismuth die Eigenschaft annimmt, sich beim Erstarren auszudehnen und daher in feine Räume einzudringen, so schlägt Gassicourt[4] vor, Stereotypen aus derselben in der Art zu verfertigen, dafs die Erhabenheiten, auf die man dieselbe gieſst, sich darin abdrücken, und er glaubt, dafs dieses sogar bei einer dicken und stark hervorragenden Schrift auf Papier geschehen würde[5]. Aber nicht blofs bei den genannten Metallen findet das angegebene Verhalten statt, sondern man darf sagen, dafs es bei allen angetroffen wird, jedoch nicht in gleichem Grade, ja bei der Verbindung des Kupfers mit Zink als Messing und mit Zinn als Glockenspeise rückt zwar der Schmelzpunct unter den des Kupfers herab, aber nicht bis zu der Hitze, welche die mittlere beider Schmelzpuncte ist, wobei aber das quantitative Verhältnifs beider verbundener Metalle einen Unterschied herbeiführt.

---

1 Stralsund'sches Magaz. Th. II. S. 24.

2 Journ. de Phys. T. IX. p. 217.

3 Schweigger's Journ. Bd. XLII. S. 182.

4 Ann. gén. des Sciences phys. T. III. Schweigger's Journ. Bd. XXXIII. S. 443.

5 Prechtl in: Jahrbücher des polyt. Institutes zu Wien. 1819. Th. I. S. 197 theilt eine ausführliche Tabelle über die Temperaturen mit, in denen diese Legirungen nach ihren ungleichen Mischungsverhältnissen schmelzen. Hiernach schmilzt eine Zusammensetzung aus 8 Th. Wismuth, 8 Th. Blei und 3 Th. Zinn am leichtesten, nämlich bei 94°,5 C. Unter den Legirungen von Zinn und Blei schmelzt die, welche aus 4 Th. Blei und 6 Th. Zinn besteht, am leichtesten, nämlich bei 168°,9 C.

Digitized by Google

Legt man ein Stück Zinn auf ein Kupferblech, so vereinigen sich beide bei der Rothglühhitze und das Kupfer wird durchlöchert. Noch auffallender zeigt sich dieses bei dem so höchst strengflüssigen Platin, denn dieses schmilzt mit allen Metallen, aufser Eisen, mit einigen sogar sehr leicht zusammen, und bildet nicht eben strengflüssige Legirungen, wobei jedoch das quantitative Verhältnifs sehr zu berücksichtigen ist[1].

Metalle werden nicht blofs durch andere Metalle, sondern auch durch sonstige Körper leichter flüssig, als sie es im reinen Zustande sind. So ist das Eisen im stärksten Ofenfeuer unschmelzbar, der Kohlenstoff macht aber den Stahl, und dieselbe Substanz nebst andern Beimischungen, als Phosphor, Silicium u. s. w. das Gufseisen schmelzbar. Hierauf beruhet der sogenannte *Zuschlag* oder *Flufs*, den man bei den Hohöfen anwendet, um die strengflüssigen Metalle zum Schmelzen zu bringen, wozu unter andern der hiervon benannte Flufsspath gehört. Beim Löthen mit sogenanntem hartem Lothe (Zink und Kupfer) oder mit Silber bedient man sich des Borax, um das Fliefsen der Metalle herbeizuführen, und selbst beim leichtflüssigen Schnellloth (Blei und Zinn, oder reines Zinn) wenden die Blecharbeiter Kolophonium zu diesem Zwecke an. Die reinen Erden sind für sich im stärksten Essenfeuer unschmelzbar, allein die Kieselerde schmilzt mit Thonerde zusammen, mit Kalk läfst sie sich in Flufs bringen und mit Kali oder Natron vereint schmilzt sie sogar in der Flamme der Glasbläser. Guyton de Morveau[2] stellte eigene Versuche an, um diesen Einflufs näher zu ermitteln, welchen die Erden rücksichtlich ihrer Schmelzbarkeit auf einander ausüben, und fand, dafs die an sich unschmelzbaren durch ihre Verbindung schmelzbar werden.

Aus allen diesen und vielen andern Erfahrungen geht also hervor, dafs vereinte Substanzen leichter schmelzen, als ihre einzelnen Bestandtheile, und es zeigt sich dieses so allgemein, dafs ein Naturgesetz dabei zum Grunde liegen mufs. Inzwi-

---

1 Hierher kann auch das leichte Verbrennen des Eisens durch Schwefel gerechnet werden. Mit einer Schwefelstange durchbohrt man leicht ein glühendes Eisenblech. Vergl. §. 135. Anm.

2 Journ. de l'École polyt. Cah. II. p. 194. III. p. 298. Ann. de Chim. T. XXIX. p. 320.

Digitized by Google

schen ist ein solches bis jetzt nicht aufgefunden worden, weil wir zwar die Repulsivkraft der Wärme im Allgemeinen kennen, jedoch keineswegs in ihren verschiedenen Modificationen und Beziehungen auf die ungleiche Materie so genau, dafs wir anzugeben vermöchten, inwiefern dieselbe durch die ohnehin nur oberflächlich bekannten Eigenschaften der Körpermolecüle verstärkt oder geschwächt wird. Aufserdem aber sind die Thatsachen nur im Allgemeinen, keineswegs aber im Einzelnen so bekannt, dafs wir wüfsten, welche Körper und in welchen quantitativen Verhältnissen sie die Schmelzpuncte um bestimmte Wärmegrade herabbringen. Endlich aber ist die Regel nicht allgemein, vielmehr macht namentlich abermals der Schwefel eine Ausnahme, sofern er selbst leichtflüssig ist, aber mit Metallen, selbst den leichtflüssigen, verbunden sehr unschmelzbare Erze bildet.

Als allgemeines Gesetz hinsichtlich der Schmelzbarkeit einfacher Körper stellt Joh. Cloud[1] den Satz auf, dafs namentlich bei den Metallen die Cohäsion ihrer Theile aufgehoben werde und die Temperaturen, in welchen sie schmelzen, daher ihrer Cohäsion und ihrem specifischen Gewichte proportional sein müssen. Die Proportion zwischen Zinn und Gold giebt dann in Graden nach Fahrenheit:

$$36{,}630 \times 7{,}299 : 442 = 150{,}735 \times 19{,}361 : x,$$

also den Schmelzpunct des Goldes = 5103° F. Hiernach wären für die übrigen Metalle:

Metalle	Cohäsion	specif. Gewicht	Schmelzpuncte F.	C.
Eisen . . .	549,250	7,788	7480°	4137
Kupfer . .	302,278	8,667	4581	2527
Platin . . .	274,320	23,543	11293	6257
Silber . . .	187,137	10,510	3439	1892
Gold	150,753	19,361	5103	2817
Zink	109,540	6,861	1314	712
Zinn	34,630	7,299	442	228
Blei	27,621	11,352	548	287

Schon die theoretische Begründung des aufgestellten Satzes dürfte grofsen Schwierigkeiten unterliegen, allein die Erfahrung dient keineswegs zu seiner Bestätigung; denn die gefundenen

1 Trans. of the Amer. Philos. Soc. held at Philad. New Ser. T. I. p. 120.

Digitized by Google

Gröfsen weichen allzusehr, selbst bei sehr bekannten Metallen, als Blei und Zink, von den Resultaten anderer Messungen ab, als dafs man hoffen dürfte, auf diesem Wege die anderweitig schwer zu bestimmenden Schmelzpuncte genau ermitteln zu können.

511) Was bei denjenigen Körpern häufig beobachtet wird, die in tieferen Temperaturen schmelzen, zeigt sich auch bei solchen, die höhere Wärme hierzu erfordern, bis zu den allerstrengflüssigsten und unschmelzbaren, woraus sich ergiebt, dafs rücksichtlich dieses Verhaltens keine eigentliche Grenzscheidung der Temperaturen statt findet, durch welche die eine Classe der Körper von der andern wesentlich geschieden würde. So wie beim Gefrieren des Wassers Wärme entbunden wird, geschieht dieses auch beim Gestehen der Körper in höheren Temperaturen (§. 457 u. 458), und selbst der Schwefel zeigt durch die ungleichen Zeiten seines Erkaltens nach den Messungen von Marx[1] ein solches Freiwerden der Wärme in den verschiedenen Stadien seiner wechselnden Flüssigkeit; beim Krystallisiren desselben wird aber so viel Wärme entbunden, dafs das Thermometer, wenn das Festwerden beginnt, um 10° C. wieder steigt und bis zur beendigten Erstarrung auf diesem Puncte verharret, ein Verhalten, welches dem des Wassers gleich kommt, bei andern Substanzen gleichfalls statt finden mag und die Bestimmung der Schmelzpuncte bedeutend erschwert. Eine ähnliche Erscheinung gewahrte Crichton[2] beim geschmolzenen Zinn, indem ein in dasselbe eingesenktes Thermometer bis 226°,1 C. herabsank, dann bis 227°,78 C. stieg und bei diesem Stande blieb, bis das Metall gestanden war. Erman[3] beobachtete den Stillstand der Temperatur nicht blofs beim Rose'schen Metalle, sondern auch beim Zinn und Wismuth, und benutzte dieses zur Bestimmung des Schmelzpunctes derselben. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs weitere Beobachtungen, die nur bis jetzt wegen der Unsicherheit der thermometrischen Apparate oder der Schwierigkeit ihrer Behandlung nicht füglich zu erhalten waren, bei verschiedenen andern, selbst den strengflüssigsten, Körpern ein ähnliches Verhalten geben

1 Schweigger's Journ. LX. 1.
2 Philos. Magaz. 1803. März.
3 Poggendorff's Ann. XX. 232.

Digitized by Google

würden. Auf gleiche Weise ferner, als manche unter 0° C. gefrierende Körper (vergl. §. 498), namentlich das Wasser, sich beim Gestehen ausdehnen, andere dagegen sich fortdauernd zusammenziehen, z. B. das Oel (§. 506), ist dieses auch bei den strengflüssigern Körpern der Fall. Inzwischen herrschen hierüber noch viele unrichtige Meinungen, denn oft sieht man die erstarrten Massen, namentlich der Metalle, auf den geschmolzenen schwimmen[1] und betrachtet dieses als eine Folge der Ausdehnung beim Gestehen, obgleich es nicht selten von Blasenräumen herrührt, die sich beim Erkalten bilden. So glaubte man, das Eisen dehne sich beim Gestehen aus, allein nach Karsten[2] ist seine Zusammenziehung ganz entschieden, weswegen bei der Gröfse der Formen hierauf Rücksicht genommen wird und man dieselben um so viel gröfser macht, als nach dem Kunstausdrucke das *Schwindemafs* beträgt. Vom Zink wird gleichfalls behauptet, es dehne sich beim Gestehen aus, allein die gemeinsten Erfahrungen ergeben, dafs es sich vielmehr beim Erkalten in den Formen zusammenzieht. Eben dieses ist der Fall beim Blei, weswegen gegossene Kugeln zuweilen dicht unter dem Einguſszapfen ein Loch haben. Das Wismuth dagegen dehnt sich nicht blofs selbst aus, sondern theilt auch diese Eigenschaft den Legirungen mit. Nach Marx[3] beträgt die Gröfse der Ausdehnung $\frac{1}{33}$ des Volumens beim reinen Metall und wird so viel geringer, je gröfser die Quantität der zugesetzten Metalle ist. Auch dem Schwefel wird die Eigenschaft des Ausdehnens beim Gestehen zugeschrieben. Ob etwas der Art dann statt findet, wenn er bei höheren Wärmegraden als dickflüssigere Masse schnell erkaltet, ist vielleicht noch fraglich, mit Sicherheit kann aber behauptet werden, dafs er aus dem gewöhnlichen Flüssigkeitszustande erstarrend sich merklich zusammenzieht[4]; denn dieses zeigt sich, wenn man ihn in Glasröhren zu Stangen gieſst, die allezeit in der Mitte eine Vertiefung erhalten und nie die Röhren, wenn nicht durch

1 Nach Prasoz (in Bibl. univ. 1840, Mai) schwimmt auch das erstarrte Silber auf dem geschmolzenen.

2 Handbuch der Eisenhüttenkunde Bd. III. §. 1007.

3 Schweigger's Journ. LVIII. 454. Berzelius Jahresbericht Bd. XI. S. 134.

4 Vergl. Marx in Schweigger's Journ. LX. 1 ff.

Digitized by Google

die Erhitzung derselben, zersprengen, vielmehr sich leicht und mit glatter Oberfläche von ihren Wandungen ablösen. Die meisten über 0° C. gestehenden Körper, namentlich die Metalle, nehmen ein krystallinisches Gefüge an, wie das Eis; nur bei den Fetten und einigen andern Substanzen ist dieses nicht der Fall. Unter den Metallen zeigen einige, als Wismuth, Antimon und Zink, dem bloſsen Auge ein auffallendes krystallinisches Gefüge, sichtbar ist dieses gleichfalls beim Guſseisen und dem Stahle, bei den andern Metallen weniger, weil, wie beim Eise, die Zwischenräume zwischen den anfangs gebildeten Krystallen durch flüssige, später gestehende Massen ausgefüllt werden und daher der Bruch nicht mehr deutliche Kennzeichen der Krystallisation enthält. Da aber das so ausnehmend dichte Quecksilber bei den ersten Versuchen (§. 504), dasselbe zum Gefrieren zu bringen, sich krystallinisch zeigte und Mussin-Puschkin[1] beim Golde deutliche Krystalle wahrnahm, so dürfen wir schlieſsen, daſs allen Metallen diese Eigenthümlichkeit zukommt. Man gewahrt dieses am besten, wenn man den Augenblick benutzt, in welchem die geschmolzenen Metalle nur zum Theil erstarret sind, dann die feste Hülle durchstöſst und den noch flüssigen Theil ablaufen läſst, wo sich dann im Innern eigentliche Krystalle oder krystallinisches Gefüge zeigt[2]. Endlich giebt es Körper, welche bei den tiefsten Graden der Kälte bis zu den höchsten Graden der Hitze, wenn nicht gleichzeitig ein ungewöhnlicher äuſserer Druck statt findet, aus dem Zustande der Festigkeit nicht zur tropfbaren Flüssigkeit, sondern zur Expansion übergehen. Wir können die Kohlensäure, obgleich sie aus der Gasform erst flüssig gemacht und dann fest wird, als einen solchen Körper betrachten, nicht minder das Chlor, das Iod[3] und andere, und ebenso werden verschiedene animalische

1 Trommsdorff's Handbuch der gesammten Chemie. Erf. 1800 ff. Bd. IV. S. 4.

2 In den Handbüchern der Chemie wird bei jedem Metalle die Krystallform angegeben, wobei sich von selbst versteht, daſs die Beobachtung der Krystallisation bei denjenigen Metallen nicht bloſs schwierig, sondern im eigentlichen Sinne unmöglich ist, die sich rein gar nicht flüssig darstellen lassen, oder in solcher Hitze, wobei diese Beobachtung wegfallen muſs.

3 Das Iod schmilzt nach Gay-Lussac bei 107° C., wenn man es aber in einer verschlossenen Röhre erhitzt, so steigt es sofort als violetter Dampf auf.

Digitized by Google

und vegetabilische Substanzen, aufser die Fette, durch Hitze nicht tropfbar-flüssig, sondern sofort gasförmig. Merkwürdig ist dabei, dafs die Metalle, unter denen man hierzu meistens Stahl, Gold und Platin wählt, durch einen starken Batteriefunken unmittelbar aus der Festigkeit in Dampf verwandelt werden.

512) Zur Angabe der einzelnen Schmelzpuncte eignet sich eine tabellarische Zusammenstellung am meisten, und diese folgt daher, soweit die Bestimmungen bis jetzt mehr oder weniger genau bekannt sind. Bei solchen Körpern, welche Glühhitze zum Flüssigwerden erfordern, sind die Angaben wegen der Unzuverlässigkeit oder eigentlichen Unrichtigkeit der bis jetzt in Anwendung gebrachten pyrometrischen Mittel am wenigsten sicher. Zwar widersteht kein bekannter Körper der enormen Hitze des *Knallgasgebläses*, und würde dieses sicher dann nicht thun, wenn man eine dicke Flamme dieses Gebläses anzuwenden vermöchte, allein manche Körper schmelzen hierdurch nicht, sondern sie verbrennen, wie namentlich Eisen und Platin, obwohl letzteres sich mit einigem Verluste in Folge der Verbrennung durch dieses Mittel zusammenschmelzen läfst, andere werden zwar flüssig, aber man vermag die dadurch erzeugte Hitze nicht zu messen und die Schmelzpuncte der dadurch flüssig gewordenen Körper bleiben daher unbekannt.

Unter den Körpern, die rücksichtlich ihrer Schmelzbarkeit die Aufmerksamkeit vorzugsweise in Anspruch genommen haben, verdient das Platin zuerst genannt zu werden, da es in jeder andern Beziehung so vortrefflich ist und sein Werth eben dadurch noch bedeutend erhöhet wird, dafs es den stärksten Graden der Hitze widersteht, ohne wie das Eisen zu rosten, zugleich aber wegen dieser seiner Strengflüssigkeit nicht in diejenigen Formen gebracht werden kann, die zum verlangten Gebrauche erforderlich sind. Inzwischen hat Wollaston[1] ein Mittel angegeben, dieses Hindernifs zu beseitigen. Zu diesem Ende mufs man das Platin in verdünntem Königswasser langsam mit allmälig verstärkter Hitze auflösen, um die Mitauflösung des Iridiums zu verhindern, und warten, bis das feine Iridiumpulver sich abgesetzt hat. Die Auflösung wird durch Salmiak niedergeschlagen, der Niederschlag gewaschen und ge-

1 Philos. Magaz. and Ann. T. V. p. 65. Poggendorff's Ann. XV. 299.

Digitized by Google

preſst und dann sorgfältig erhitzt, um den Salmiak zu verflüchtigen. Die so erhaltene Masse wird mit den Händen und demnächst mit einem hölzernen Pistill in einem hölzernen Mörser zerrieben, damit die Theilchen durch eine härtere Substanz nicht eine polirte Oberfläche erhalten, die das Zusammenschweiſsen in der Hitze verhindern würde. Endlich wird die Masse nochmals gewaschen; man erhält dann, nachdem das Wasser abgegossen worden ist, um etwa vorhandene Unreinigkeiten zu entfernen, ein graues, schlammiges Pulver, welches man in eine messingne, nach unten etwas verjüngte Form bringt und zuerst mit einem hölzernen Stempel und Hammer, dann aber mit einem eisernen Stempel unter einer starken, am besten hydraulischen, Presse zusammendrückt. Durch dieses Verfahren gewinnt man einen metallischen Zain, welchen man zuerst über einem Kohlenfeuer ausglüht, dann der stärksten Hitze aussetzt und mit einem schweren Hammer schlägt. Das so dargestellte Metall läſst sich dann durch Treiben in beliebige Formen bringen.

Gleich strengflüssig ist das *Iridium*, doch schmolz Children mit seiner Volta'schen Riesensäule kleine Stückchen desselben zu Kugeln; mit dem Knallgasgebläse bewirkte zwar Berzelius die Schmelzung, allein das Metall senkte sich in den flüssig gewordenen Thon, der zur Unterlage diente, unverändert hinab. Dagegen gelangte Bunsen[1] zur vollständigen Schmelzung desselben, indem er sich einer Kohle zur Unterlage bediente und das mächtige Knallgasgebläse anwandte, welches Döbler für sein *Cary'sches Mikroskop*[2] benutzt. Andere strengflüssige Metalle liefsen sich durch die enorme Hitze dieses Gebläses gleichfalls wohl zum Schmelzen bringen, wenn sie sich nicht, wie z. B. das Magnium, zu schnell oxydirten, weswegen sie verbrannten, aber nicht schmolzen. So verbrennt auch der Kohlenstoff als Diamant und sonst als reine Kohle, ohne zu schmelzen; durch erdige und metallische Beimischungen dagegen, wie im Graphit, wird er schmelzbar, und verwandelt sich im Knallgasgebläse in eine mehr oder weniger durchsichtige Glasperle. Inzwischen

1 Poggendorff's Ann. XLI. 207.

2 Dieses Mikroskop, meistens *Knallgasgebläse-Mikroskop* genannt, gleicht einem Sonnenmikroskope, jedoch geschieht die Beleuchtung nicht durch die Sonne, sondern durch eigens bereitete Kreidekugeln, gegen welche der Strom des Knallgasgebläses gerichtet ist.

Digitized by Google

behauptet Silliman[1] wo nicht eine Schmelzung, doch eine Verflüchtigung der Kohle bewirkt zu haben. Als er bei Anwendung eines mächtigen Hare'schen Deflagrators den Versuch mit den Kohlenspitzen anstellte, bemerkte er an der Kohle des negativen Rheophors eine Verminderung; es war eine kleine Vertiefung entstanden und an der Spitze des positiven war eine Art Schmelzung sichtbar, wonach also ein Theil von der erstern zur letztern in Dampfform übergegangen und an dem letztern festgeschmolzen seyn müfste. Das Schmiedeeisen ist gleichfalls unschmelzbar und wird zwar im Knallgasgebläse flüssig, denn es nimmt die Kugelform an, verbindet sich dabei aber so schnell mit dem Sauerstoff, dafs man es eigentlicher für verbrannt als für geschmolzen halten mufs.

513) Wie schon bemerkt, sind die Bestimmungen der Schmelzpuncte höchst strengflüssiger Körper sehr unsicher, und die mittelst des Wedgwood'schen Pyrometers gefundenen, obgleich sie lange Zeit als genau galten, haben gegenwärtig ihren Credit gänzlich verloren. Es würde daher nicht der Mühe werth seyn, sie auf Centesimalgrade zu reduciren, auch scheint es mir geeigneter, sie für sich hier blofs voranzustellen[2], weil daraus mindestens die relative Schmelzbarkeit hervorgeht.

Substanzen.	Scale nach Wedgwood	Fahrenheit
Grenze von Wedgwood's Scale .	240°	32277°
Gröfste Hitze eines Porcellanofens, worin ächtes Nanking-Porcellan nicht schmolz	160	21877
Chinesisches Porcellan, beste Sorte, erweicht	156	21357
Gufseisen schmilzt gänzlich . .	150	20577
Hessischer Tiegel schmilzt . . .	150	20577
Bristol-Porcellan schmilzt nicht völlig	135	18627
Gufseisen beginnt zu schmelzen .	130	17977
Gröfste Hitze einer Schmiedeesse .	125	17327
Stärkste Hitze eines Tafelglas-Ofens	124	17197

1 Amer. Journ. of Sc. and Arts. T. V. p. 108. Edinburgh Philos. Journ. N. XV. S. 187.

2 Man findet sie in Philos. Trans. T. LXXIV. J. 1784. p. 370, in Murray System of Chemistry und daraus in Herschel Art. *Heat* in Encyclop. metrop. p. 382.

Digitized by Google

Substanzen.	Scale nach Wedgwood	Fahrenheit
Porcellan (*Bow porcelain*) verglaset	121°	16807°
Chinesisches Porcellan, schlechteste Sorte, erweicht	120	16677
Stärkste Hitze eines Flintglas-Ofens	114	15897
Porcellan von Derby verglaset . .	112	15637
Steingut sintert zusammen . . .	102	14337
Schweifshitze des Eisens, stärkste .	95	13427
— — — schwächste	90	12777
Erdenwaare erweicht	86	12257
Schwächste Hitze eines Flintglas-Ofens	70	10177
Werkofen-Hitze für Tafelglas . .	57	8487
Holländisches Steingut erweicht .	41	6407
Feines Gold schmilzt	32	5237
Arbeitsofen für Flintglas	29	4847
Feines Silber schmilzt	28	4717
Schwedisches Kupfer schmilzt . .	27	4587
Messing schmilzt	21	3807
Hitze zum Einbrennen des Email .	6	1857
Rothglühen bei Tage sichtbar . .	0	1077

Ungleich genauer und daher auch weit sicherer sind diejenigen Bestimmungen, welche Daniell[1] mittelst seines Pyrometers erhalten hat, die jedoch auf die jetzt erreichbare Genauigkeit gleichfalls keine genügenden Ansprüche machen können.

Metalle	Schmelzpuncte nach Daniell's Scale	Fahrenheit	Celsius
Gufseisen . . .	497°	3479°	1915
Gold	370	2590	1421
Kupfer	364	2548	1398
Silber	319	2233	1222
Messing	267	1869	1015
Zink	94	648	342
Blei	87	609	320
Wismuth . . .	66	462	239
Zinn	63	441	227
Quecksilber siedet .	92	644	340

1 Journal of Sciences N. XXII. p. 309. Philos. Trans. 1830 und 1831. Philos. Mag. Ser. II. T. X. p. 191. 268. 350. Ser. III. T. I. p. 197.

Digitized by Google

Bei weitem die genauesten und jetzt allein als gültig zu betrachtenden Bestimmungen der höchsten Schmelpuncte und Hitzegrade sind diejenigen, welche Pouillet[1] mittelst seines Pyroters gefunden hat, die nicht blofs die Schmelzpuncte einiger Metalle, sondern auch sonstige sehr hohe Hitzegrade enthalten. Sie sind folgende in Centesimalgraden, können jedoch nur als annähernd genau gelten, da die Unterschiede, mit Ausnahme von zwei Bestimmungen, 100 Gradé betragen.

Schmelzpuncte und Glühen.	Hitze
Eisen	1600° C.
	1500
Stahl, der am schwersten schmelzbare	1400
— der am leichtesten schmelzbare	1300
Graues Gufseisen, schwer schmelzbar	1200
— — leicht schmelzbar	1100
Weifses Gufseisen, schwer schmelzbar	1100
— — leicht schmelzbar	1050
Gold	1200
Silber	1000
Blendendes Weifsglühn	1600
	1500
Helles Weifsglühn	1400
Weifsglühn	1300
Helles Orangeglühn	1200
Dunkles Orangeglühn	1100
Helles Kirschrothglühn	1000
Kirschrothglühn	900
Anfangendes Kirschrothglühn	800
Dunkles Rothglühn	700
Anfangendes Rothglühn	525

Für eine Menge Körper sind die Schmelzpuncte mit gröfserer oder geringerer Genauigkeit bekannt. Die hierüber gangbaren Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei die zugleich genannten Beobachter einen ungefähren Anhaltpunct der Richtigkeit und Genauigkeit abgeben. Nehmen wir dann Pouillet's Bestimmung für Eisen als mindestens sehr genähert an, so können wir die Schmelzpuncte aller derjenigen Körper, die nur im stärksten Essenfeuer flüssig werden, zwischen 1500 und 1600 setzen; nach blofser Schätz-

1 S. Art. *Thermometer*. Bd. IX. S. 1014.

Digitized by Google

ung dürfte dann, wenn man den Lichtglanz der Glühhitze als ungefähren Maſsstab annimmt, der Schmelzpunct derjenigen Körper, die im Knallgasgebläse oder im Strome der Volta'schen Säule flüssig werden, auf 1800° C. zu setzen seyn. Bei den angegebenen Schmelzpuncten ist daher zu berücksichtigen, daſs eben die sehr hohen nur für genähert zu halten sind, da selbst Pouillet die von ihm gefundenen, hierbei zu Grunde liegenden, für nichts anderes ausgiebt.

Körper.	Schmelzpunct	Beobachter.
Kohle?	1800° C.	Silliman
Boron?	1800	
Strontian[1]? . . .	1800	
Yttererde?	1800	
Osmium	1800	
Strontium	1800	Davy
Baryum	1800	Clarke
Iridium	1800	Bunsen
Uran	1800	Clarke
Titan	1800	Clarke
Magniumoxyd . . .	1800	Clarke
Cerium	1800	Clarke
Kalk[2]	1800	Clarke
Rhodium	1750	Clarke
Titanoxyd (Rutil) .	1750	Pfaff
Alaunerde	1700	Stromeyer
Kieselerde	1700	Clarke
Zirkonerde	1700	Clarke
Zirkonerde mit etwas Kali	1500	Berzelius
Tantalerde	1600	Berzelius
Süfserde	1600	Davy
Platin	1700	Clarke
Palladium	1700	Vauquelin
Eisen	6346	Morveau
	1600	Pouillet

1 Wenn Buchholz ätzenden Baryt und kaustischen Strontian in der Rothglühhitze geschmolzen haben will, so waren dieses Hydrate. S. Gehlen's Journ. Bd. IV. S. 258 u. 661.

2 Hall und Buchholz wollen kohlensauren Kalk in einem Tiegel unter nicht starkem Drucke geschmolzen haben. Gehlen's Journ. Bd. I. S. 271. Unreiner Kalk erleidet allerdings im Kalkofen eine Schmelzung, allein Kalkspath und selbst Kreide schmilzt nur unvollkommen oder sehr schwer im Knallgasgebläse, mit Kieselerde dagegen leicht.

Digitized by Google

Körper	Schmelzpunct	Beobachter
Kobalt	1500° C.	
Nickel	1500	Richter
Scheel	1500	Buchholz
Molybdän	1500	Buchholz
Chrom	1500	Vauquelin
Mangan	1500	John
Stahl	1400	Pouillet
	1300	
Gold	1200	Pouillet
Gufseisen, graues .	1200	Pouillet
	1100	
weifses .	1100	Pouillet
	1050	
Kupfer	1050	
Silber	1000	Pouillet
Cadmium	500	Stromeyer
Antimon	513	Guyton-Morveau
	432	Dalton
Tellur	400	Klaproth[1]
Hitze eines gewöhnlichen Feuers . .	400	Irvine
Zink schmilzt . . .	371	Murray
	374	Guyton-Morveau
Blei	310	Irvine
	312	Guyton-Morveau
	262	Biot
Wismuth	265	Erman
	247	Irvine
	249	Crichton
Zinn	267	Guyton-Morveau
	228	Crichton
	223	Erman
Schnell-Loth (4 Th. Blei, 6 Th. Zinn)[2]	169	Prechtl
Rose'sches Metall (8 Th. Wism., 8 Th. Blei, 3 Th. Zinn)[3]	95	Prechtl
Rose'sches Metall . .	94	Erman
Schwefel	111	Mitscherlich

1 Die Bestimmung heifst: leichter als Antimon, schwerer als Blei.

2 Alle andere Mischungen dieser beiden Metalle schmelzen erst bei höheren Temperaturen.

3 Auch diese Mischung ist unter allen die leichtflüssigste.

Digitized by Google

Körper	Schmelzpunct	Beobachter
Schwefel	108° C.	Dumas
	108	Dalton
	104	Berzelius
Iod	107	Gay-Lussac
Selen	102	Berzelius
Natrium	90	Gay-Lussac u. Thénard
Kalium	58	Gay-Lussac u. Thénard
Campfer	175	Gay-Lussac
Wachs	61,5	
Spermaceti	56,1	
Phosphor	42,8	Thénard
	37,8	Murray
	40,0	Plac. Heinrich
Stearin	21,3	Bellani
vom Hammel schmilzt	61,0	Braconnot
gesteht	44,0	Chevreul
vom Ochsen schmilzt	57,5	Braconnot
Talgsäure	75,0	Chevreul
Margarinsäure . . .	60,0	Chevreul
Margarinfett . . .	49,0	Chevreul
Hammeltalg . . .	40,0	Braconnot
Rindstalg	40,0	Braconnot
Schweineschmalz . .	40,5	Vogel
	31,0	Chevreul
Gänse- und Entenschmalz	25,0	Braconnot
Cetine	49,0	Chevreul
Wallrath	45,0	Chevreul
Butter	32,0	Chevreul
Olivenöl . . unter	10,0	Schübler
	5,3	Bellani
Rübsamenöl, beginnende Erstarrung . . .	1,0	
Süfsmandelöl . . .	— 21,0	Schübler
feines .	— 9,0	Ross
Mohnöl und Nufsöl[1] gefriert	— 20	Schübler
schmilzt	— 3	

1 Die fetten Oele und Fette erleiden durch Kälte eine Zersetzung, indem leichter *gestehende* (nicht eigentlich gefrierende) Bestandtheile derselben abgeschieden werden und erhärten, die eine Verdickung herbeiführen und in steigender Wärme nicht leicht wieder zerfliefsen, weswegen die Bestimmungen der Gefrier- oder Schmelzpuncte, insbesondere wenn man die wechselnden Mischungsverhältnisse berücksichtigt, schwer bestimmbar sind.

Digitized by Google

Körper	Schmelzpunct	Beobachter
Oelsäure	— 3° C.	Chevreul
Terpentinöl, rectif. unter	— 27	Marqueron
Sassafrasöl	— 30,6	Parry
Wasserhyperoxyd unter	— 30,0	Thénard
Salzwasser (spec. Gew. 1,02)	— 1,5	Erman
(spec. Gew. 1,01)	— 0,63	Erman
Seewasser (spec. Gew. 1,027)	— 2,55	Despretz
	— 2,88	Erman
	— 5,00	Parrot
Salzwasser (Wasser mit 0,008 Salz) . . .	— 1,21	Despretz
Essigsäure, Eisessig .	22,5	Mollerat
	16,0	Lowitz
	21,3	Bellani
Essig, nach dem Grade der Concentration bei	— 2,0	
gröfserer Kälte . .	— 30,0	
Schwefelsäure[1], concentrirte	— 40	Parry
mit 0,5 Wasser verd.	— 34,5	Parry
Schwefelsäure . . .	19	Vogel
	25	Bussy
doppelt gewässerte (spec. Gew. 1,78)	7,5	Dalton
Nordhäuser Vitriolöl .	2	Bussy
Gemeine Schwefelsäure (spec. Gew. 1,845)	— 25	
Sächsisches Vitriolöl (spec. Gew. 1,84)	0	Bellani
	11,3	
verd. (spec. Gew. 1,78)	8,0	Bellani
Schwefelsäure, englische verd. (spec. Gew. 1,78)	5,25	Berzelius
Hydrothionsäure . unter	— 17,8	Faraday
Schweflige Säure .	— 78,9	Mitchell
Salpetersäure, concentr.	— 45,5	Parry
	— 54,0	Fourcroy u. Vauquelin
verd. (spec. Gew. 1,26)	— 28,9	Parry
— (spec. Gew. 1,3)	— 19,0	Dalton

1 Die Schmelzpuncte der Schwefelsäure werden von unverwerflichen Autoritäten so verschieden angegeben, dafs die Bestimmungen unmöglich von den nämlichen Substanzen gelten können. Die Aufgabe verdiente eine genaue Revision.

Digitized by Google

Körper	Schmelzpunct	Beobachter
Brom	—25° C.	Liebig
Salzsäure . . . unter	— 40	
Chlorstickstoff . unter	— 40	Porret
Chlorkohlenstoff . unter	— 18	Faraday
Chlorcyan	— 10	Gay-Lussac
Chlorzinn	— 45	Parry
Chlorphosphor . .	— 44	Parry
Schwefelblausäure .	— 12,5	Porret
Blausäure	— 15,0	Gay-Lussac
Quecksilber . . .	— 37,5	Kraft u. Euler
	— 35,0	Ross
	— 39,0	
	— 39,45	Hutchins
	— 40,5	Pouillet
Ammoniak	— 49,0	Fourcroy u. Vauquelin
	— 47,8	Guyton-Morveau
Schwefelkohlenstoff unter	— 45	Parry
unter	— 52	Gay-Lussac
Salpeteräther . . .	— 52	Parry
Schwefeläther . unter	— 98,9	Mitchell
Alkohol . . . unter	—100	Thilorier

3) Dampfbildung, Verdunstung, Sieden.

Eine dritte, sehr wichtige Wirkung der Wärme ist die Dampfbildung. Was man unter *Dampf* zu verstehen habe und inwiefern sich derselbe von den Gasen unterscheiden lasse, ist bereits [1] angegeben worden, und so wie man den Flüssigkeitszustand

1 S. Art. *Dampf*. Bd. II. S. 282. Es wurde oben Bd. II. S. 644 der Unterschied zwischen *Dampf* und *Dunst* so festgesetzt, dafs Dampf die völlig durchsichtige, Dunst die nicht völlig durchsichtige elastische Flüssigkeit bezeichne. Manche geben der umgekehrten Bezeichnungsart den Vorzug, und August in Poggendorff's Ann. XIII. 122 findet ein Argument hierfür in dem Umstande, dafs niemand *Ausdampfung* statt *Ausdünstung* sage. Diesem Argumente liefse sich entgegensetzen, dafs ebenso wenig jemand Dunstkanone, Dunstschifffahrt und Dunstwagen sagen würde, was doch geschehen müfste, wenn man den Wasserdampf, dessen Elasticität hierbei das bewegende Mittel ist, Dunst nennen wollte. Ursprünglich hiefsen die wegen ihrer Leichtigkeit schwebenden, eigentlich nicht völlig expandirten Stoffe, die sich als Wolken, Nebel, Höhrauch u. s. w. zeigen, Dünste, und insbesondere spielten die schwefligen und öligen Dünste eine grofse Rolle, die zugleich auch

Digitized by Google

der Körper als eine Folge der Auflösung ihrer Molecüle in Wärmestoff betrachten kann, darf dieses auch von den Dämpfen angenommen werden. In der Regel sind es Flüssigkeiten, womit sich der Wärmestoff verbindet und die er dadurch in Dampf verwandelt, welche Wirkung mit solcher Intensität statt findet, dafs die Temperatur der Oberfläche durch Abgabe ihrer Wärme merklich unter die der angrenzenden Lagen herabgeht; inzwischen zeigt sich die Geneigtheit der Wärme zur Dampfbildung auch dadurch, dafs sogar die Molecüle fester Körper in den Zustand der Expansion versetzt werden. Geschieht dieses entweder von selbst oder hauptsächlich mittelst künstlicher Vorrichtungen bei trocknen Körpern, wobei sich die verflüchtigten Theile dann, nach Abgabe ihrer Wärme, wieder an kältere Körper abzusetzen pflegen, so bezeichnet man dieses durch den Ausdruck *Sublimation*.

a) Verdunstung.

514) Die Verwandlung der Körper in expansible oder elastische Flüssigkeiten findet im Allgemeinen statt, wenn die Wärme der Körper eine höhere Spannung hat, als die der Umgebung, der Wärmestoff sich daher von diesen Körpern losreifst und einen Theil ihrer Molecüle in Folge seiner Adhäsion zu denselben mit sich fortführt. Dieser Procefs mufs um so

---

dann vorhanden seyn konnten, wenn man sie nicht sah, also im Zustande völliger Expansion. Die aus Wasser und sonstigen siedenden Flüssigkeiten aufsteigenden Blasen nannte man *Luft* und hielt sie auch dafür. Allerdings heifst in einigen Gegenden des nördlichen Deutschlands in der niederdeutschen Volkssprache der Rauch des brennenden Holzes Dampf, was für August's Meinung entscheiden würde, allein in neueren Zeiten sind die Wortbedeutungen schärfer bestimmt worden. Hiernach haben wir die permanenten Gase und die Luft als eine specielle Verbindung; durch die vielfache technische Anwendung ist der Begriff des Wortes *Dampf* festgestellt worden, und hieraus ergiebt sich die Bedeutung des Wortes *Dunst* von selbst. Dafs im Sprachgebrauche noch die Ausdrücke: *Ausdünstung* und *Verdunstung*, welcher letztere schon durch den richtigern: *Verdampfung* verdrängt zu werden anfängt, beibehalten werden, kann nicht entscheiden, denn auf ähnliche Weise nennen wir auch Körper schwerer, was sie nicht seyn können, da sie vielmehr blofs von gröfserem Gewichte (gewichtiger) sind. Sonach ist der von mir gewählte Sprachgebrauch in Beziehung auf die gegenwärtig gangbaren Ausdrücke und deren Bedeutung wohl gerechtfertigt.

Digitized by Google

viel rascher vor sich gehn, je gröfser die vorhandene Menge des hierzu erforderlichen Wärmestoffs ist, und je geneigter die gegebenen Körper sind, den Zustand der Expansion anzunehmen, was durch das Verhältnifs der Anziehungskraft ihrer Molecüle unter sich und der Repulsivkraft ihrer Wärmemolecüle bedingt wird. Inwiefern hiermit das *Sieden* in nothwendiger Verbindung stehe, wird demnächst angegeben werden; zunächst beschränken wir uns hier auf diejenige Dampfbildung, welche bei Flüssigkeiten unter ihrem Siedepuncte statt findet und durch den speciellen Namen *Verdunstung* bezeichnet zu werden pflegt. Diesem wichtigen Probleme ist oben ein eigner Artikel gewidmet worden[1], und es wird daher genügen, hier nur noch einige Bemerkungen und zwar in nächster Beziehung auf den Einfluſs hinzuzufügen, welchen die Wärme auf die Verdunstung des Wassers ausübt[2]. Wie leicht die Wärme einen Theil des Wassers in Dampf verwandle und mit sich fortführe, geht schon daraus hervor, daſs die Verdampfung auch dann nicht aufhört, wenn das Wasser, mindestens seine Oberfläche, kälter ist, als die umgebende Luft, und schon Richmann[3] stellte eine Reihe von Versuchen an, wodurch er die Stärke der Verdunstung des Wassers von niedrigerer Temperatur als die der umgebenden Luft auszumitteln suchte. Hierbei kommt, wie kaum der Erwähnung bedarf, hauptsächlich die Begierde in Betrachtung, womit die nicht gesättigte Luft den gebildeten Wasserdampf in sich aufnimmt. Uebrigens wuſste Richmann sehr wohl, daſs die Dampfbildung eine Function der Wärme sey, und er bemühte sich daher, das Verhältnifs der Verdunstungsgröfse zum Unterschiede der Temperaturen des Wassers und der umgebenden Luft durch Versuche aufzufinden[4], wobei er jedoch zu keinem bestimmten Gesetze gelangte, weil zugleich die Trockenheit der Luft einen sehr bedeutenden Einfluſs ausübt. Dagegen suchte Flaugergues[5] die Wirkung der Wärme für sich allein zu ermitteln, indem er bei gleichem Barometerstande und gleicher hygrometrischer Beschaffenheit der ruhigen Zimmerluft in gleichmäſsiger Temperatur Wasser aus Gefäſsen

1 S. Art. *Verdunstung*. Bd. IX. S. 1720.
2 Vergl. ebendaselbst S. 1743.
3 Nov. Comm. Petrop. T. II. p. 145.
4 Nov. Comm. Petrop. T. I. p. 199.
5 Journ. de Phys. T LXX. p. 150.

Digitized by Google

von gleich grofser Oberfläche verdunsten liefs, die Zeiten und die Höhen der Verdunstung genau mafs und auf 24 Stunden reducirte. Nach der 80theiligen Scale gehörten zu 0° Temperatur 4,4 Lin. und zu 31° R. 72,2 Lin. eines durch Canivet in 1000 Theile getheilten Mafsstabes. Wurden die Thermometergrade als Abscissen, die Verdunstungshöhen als Ordinaten genommen, so bildete die durch die Endpuncte gezogene Linie eine logarithmische Curve. Es ist aber Log. 4,4 = 1,4816045 und Log. 72,2 = 4,2863414, und hiernach die Subtangente der Curve durch die Proportion

$$4{,}2863414 - 1{,}4816045 : 31 - 0 = 1 : \text{Subtang.}$$

gegeben, welches die Subtangente = 11,0527301 giebt. Für die Abscisse = x, die Ordinate = y und die Subtangente = S ist

$$S\,\partial y = y\,\partial x,$$

welches integrirt für x = 0 und y = 4,4

$$y = 4{,}4 \cdot (2{,}7182818)^{\frac{x}{11{,}0527301}}$$

giebt. Die beobachteten und hiernach berechneten Werthe stellt Flaugergues in folgender Tabelle zusammen:

Grade	beob-acht.	be-rechn.	Un-tersch.	Grade	beob-acht.	be-rechn.	Un-tersch.
0° R.	4,4	4,4	0,0	16	17,8	18,7	+ 0,9
1	4,5	4,8	+ 0,3	17	19,4	20,5	+ 1,1
2	4,4	5,3	+ 0,9	18	22,0	22,4	+ 0,4
3	5,9	5,8	− 0,1	19	24,8	24,6	− 0,2
4	6,8	6,3	− 0,5	20	27,3	26,9	− 0,4
5	7,3	6,9	− 0,4	21	30,2	29,4	− 0,8
6	7,4	7,6	+ 0,2	22	32,0	32,2	+ 0,2
7	8,0	8,3	+ 0,3	23	35,6	35,2	− 0,4
8	9,6	9,1	− 0,5	24	38,9	38,6	− 0,3
9	10,3	9,9	− 0,4	25	42,0	42,2	+ 0,2
10	10,0	10,9	+ 0,9	26	46,8	46,2	− 0,6
11	10,9	11,4	+ 1,0	27	51,0	50,6	− 0,4
12	13,2	13,0	− 0,2	28	55,7	55,4	− 0,3
13	14,0	14,3	+ 0,3	29	61,0	60,7	− 0,3
14	15,9	15,6	− 0,3	30	66,9	66,4	− 0,5
15	16,4	17,1	+ 0,7	31	72,7	72,7	0,0

Es giebt aufserdem noch verschiedene Versuche, wodurch man die Stärke der Verdunstung durch höhere Wärmegrade auszu-

Digitized by Google

mitteln suchte, z. B. von Hassenfratz[1], sie können aber hier übergangen werden, da sie mehr der Dampferzeugung als der eigentlichen Verdunstung angehören.

515) Noch weit mühsamere Versuche stellte Flaugergues[2] an, um den Einfluſs der Trockenheit für sich zu ermitteln. Zu diesem Ende trocknete er Luft in einer gehörig lutirten Tonne über frisch gebranntem Kalke, füllte aus dieser einen blechernen Kasten mittelst auslaufenden Sandes, stellte in denselben ein Gefäſs mit Wasser und maſs die Menge des verdunsteten Wassers mit dem angegebenen Maſsstabe. Da die Verdunstung ganz aufhören muſs, wenn die Luft mit Wasserdampf völlig gesättigt ist, so kam es hauptsächlich darauf an, das Verhältniſs der Wassermengen, welche in Luft von gegebener Temperatur enthalten seyn können, zu bestimmen. In Ermangelung der schärferen Bestimmungen, welche durch die neueren Forschungen über diese Aufgabe zu Gebote stehn[3], legte er die Angabe de Saussure's zu Grunde, wonach 10 Gran Wassers erfordert werden, um 1 Kubikfuſs Luft bei 15° R. völlig zu sättigen. Durch eigene Versuche fand er dann ferner, daſs die Quantitäten Wassers, welche die Luft bei verschiedenen Temperaturen aufzunehmen vermag, ein gleiches Gesetz, als die oben gefundenen Verdunstungsmengen befolgen. Es gehören aber nach der mitgetheilten Tabelle zu 15° R. 17,1 Lin. und zu 0° R. 4,4 Lin. Verdunstungshöhen. Hiernach findet er aus der Proportion

$$17{,}1 : 4{,}4 = 10 \text{ Gran} : 2{,}6 \text{ Gran}$$

die Menge des Wassers in Dampfform, wodurch ein Kubikfuſs Luft bei 0° R. gesättigt ist. Wird dann 1 Kubikzoll Wasser zu 373,5 Gran angenommen, so betragen 2,6 Gran 12 Kubiklinien, und diese im Verhältniſs zu 1 Kubikfuſs genommen geben $\frac{12}{(144)^3}$. Nimmt man die in der obigen Formel enthaltenen Gröſsen mit Weglassung der höheren Potenzen hinzu, so erhält man folgende Proportion:

$$(2{,}718)^{\frac{0}{11{,}05}} \times 4{,}4 : (2{,}718)^{\frac{x}{11{,}05}} \times 4{,}4 = \frac{12}{(144)^3} : \frac{12\,(2{,}718)^{\frac{x}{11{,}05}}}{(144)^3},$$

1 Journ. de l'École polyt. T. III. p. 868.

2 Journ. de Physique T. LXX. p. 157.

3 Vergl. Art. *Dampf, Dichtigkeit desselben.* Bd. II. S. 871.

als den Ausdruck der Verdunstungsmenge für x° R. bei vollkommener Trockenheit der Luft. Indem aber die Verdunstung in dem nämlichen Verhältnifs abnehmen mufs, in welchem die Sättigung mit Wasserdampf zunimmt, so ist allgemein für z als den Grad dieser Sättigung

$$\frac{12\,(2{,}718)^{\frac{x}{11{,}05}}}{(144)^3} - \frac{z}{(144)^3}$$

der Ausdruck für die Stärke der Verdunstung für x° R. und einen Grad der Sättigung = z. Wird dann z in Kubiklinien Wasser genommen, welche ein Kubikfufs Luft bei der Temperatur = x in Graden der achtzigtheiligen Scale enthält, so hat man das Verhältnifs

$$(2{,}718)^{\frac{x}{11{,}05}} : (2{,}718)^{\frac{x}{11{,}05}} - \frac{z}{12}$$

der Verdunstung in völlig trockner Luft zu der in Luft, welche z Kubiklinien Wasserdampf enthält. Die durch Versuche gefundenen Gröfsen stimmten hiermit aber nicht genügend überein, was nicht zu verwundern ist, da die zum Grunde liegenden Bedingungen der gehörigen Schärfe ermangeln. Eine bessere Uebereinstimmung zeigte sich, wenn die zweite Gröfse des Verhältnisses in $\left((2{,}72)^{\frac{x}{11{,}05}} - \frac{z}{12}\right) \times 0{,}34$ Lin. verwandelt wurde, allein auch dann sind die Unterschiede noch gröfser, als dafs sie durch blofse Beobachtungsfehler erzeugt seyn könnten, und Flaugergues erkennt daher die unüberwindlichen Schwierigkeiten, welche einer genauen Bestimmung des Werthes von z entgegenstehn, wozu die damals bekannten Hygrometer nicht ausreichten. Gesetzt aber, man könnte diese Gröfse jetzt genauer bestimmen, so findet zugleich im Freien ein so beständiger und schneller Wechsel der Temperaturen und Feuchtigkeitsgrade statt, dafs die Formel für diesen Zweck keinen praktischen Nutzen gewähren und blofs dazu dienen kann, das theoretische Gesetz der Verdunstung zu prüfen. Interessante Versuche hat Schübler[1] über die Stärke der *Verdunstung des*

1 Naturwissenschaftl. Abhandlung einer Gesellschaft von Würtemb. Th. I. S. 211.

Digitized by Google

Eises angestellt. Hieraus ergiebt sich, dafs dieselbe weit stärker ist, als man gewöhnlich glaubt, denn im Monat Januar 1826 betrug sie bei einer mittleren Temperatur von — 7°,5 C. und im Ganzen trockner Luft 1,48 Lin., und da die des Schnees noch stärker ist, so läfst sich hieraus leicht erklären, wie es zugeht, dafs bei starker Kälte gefallener feiner Schnee, wenn heiteres Wetter und Sonnenschein folgt, bei kalter und trockner Luft so stark verdunstet, dafs er beim Schmelzen nur wenig Wasser giebt. Unter den angegebenen Bedingungen ist die Stärke der Verdunstung des Eises gröfser, als die des Wassers bei nicht hoher Temperatur und trübem Himmel, z. B. im Februar. Die durch das Gewicht bestimmte Menge des verdunsteten Eises betrug im Mittel täglich 0,05 Linien. Der Einfluſs der Wärme zeigte sich übrigens sehr auffallend, denn die stärkste Verdunstung in Juli war über zehnmal gröfser als die stärkste im Januar bei einem Wärmeunterschiede von 36°,19 C.

Die Trockenheit der Luft hat übrigens selbst auf die technischen Verdunstungsprocesse im Grofsen einen bedeutenden Einfluſs, denn nach einem Durchschnitte aus mehreren Jahren verhielt sich die Gröfse der Verdunstung bei den Salinen des Jura[1] in den feuchteren Monaten zu der in den trocknen unter gleichen Bedingungen wie 92037 zu 109824. Aufser Rumford hat insbesondere auch Hassenfratz[2] für technische Verdunstungen im Grofsen, z. B. bei Salinen, die geeignetsten Verhältnisse der Oberflächen zu den Tiefen der Behälter auszumitteln gesucht, was auch in Beziehung auf die Menge des erforderlichen Brennmaterials bei künstlich erhöhter Temperatur in Betrachtung kommt. Am vortheilhaftesten fand er die Gröfse der Oberfläche = 1250 für eine Tiefe = 8, wonach also bei einer Tiefe von 17 der Durchmesser eines runden Gefäfses = 87, die Seite eines quadratischen = 77 und die beiden

1 Journ. de l'École polyt. T. III. p. 367.

2 Ebendaselbst p. 364. Die Untersuchungen über die Menge des aus offenen Canälen verdunstenden Wassers, z. B. die Versuche von Freiesleben in Lempe's Lehrbegriff der Maschinenlehre, so wie über die Verdunstung der Salzsoolen von verschiedenem Gehalte, s. Karsten's Archiv für Bergbau und Hüttenwesen Th. VI. und Th. IX. S. 193, gehören mehr in das Gebiet der Technologie.

Digitized by Google

Seiten eines länglichen 109 und 54 seyn müfsten. Wie stark übrigens die Verdunstung im Freien, besonders des mit Vegetabilien bedeckten Bodens, sey, geht aus folgender Angabe hervor. GREGORY[1] brachte zum Messen des verdunstenden Wassers mit Rücksicht auf die Gröfse der Oberfläche in Vorschlag, ein reines Glas umgekehrt mit der Oeffnung auf den Boden zu stellen, nach gemessener Zeit die im Innern angesetzte Feuchtigkeit mit Musselin abzuwischen und ihre Menge durch das Gewicht zu bestimmen. Nach dieser Methode fand DODSLEY durch vergleichende Versuche die Verdunstung von Brachland nach monatlicher Dürre bei ganz versengtem Grase in 12 Stunden von einem englischen Acre (von 14520 engl. Quadratfufs) 1600 Gallons oder 12800 Pinten betragend. An einem Tage nach gefallenem Regen betrug sie in derselben Zeit bei 35°,6 C. 1973 Gallons oder 15544 Pinten, und wenn es acht Tage nicht geregnet hatte, bei einer starken Hitze von 43°,33 C. 2800 Gallons oder 22400 Pinten[2]. Ausgedehntere Versuche dieser Art würden sehr interessant seyn und uns einer schärferen Bestimmung der in der Natur statt findenden Verdunstung näher bringen; sie würden aber einen enormen Aufwand von Zeit erfordern, sollten sich die überaus zahlreichen Bedingungen der Verdunstungsmenge aus ihnen entnehmen lassen. Die von DODSLEY gefundenen Gröfsen z. B. finden nur für den Fall statt, dafs der Einfluss der Temperatur und der Sonnenstrahlen während der 12 Tagsstunden unverändert bliebe, was schon an sich unmöglich ist. So bemerkt D'AUBUISSON[3], indem er die Menge des verdunsteten Wassers durch eine allgemeine Formel auszudrücken sucht, die nach DALTON's Messungen gefundene Höhe des verdunsteten Wassers betrage bei ganz ruhiger Luft 34 Millim., könne aber unter übrigens gleichen Umständen bei bewegter Luft wohl auf 50, ja sogar 60 Millim. steigen. Da es aber unmöglich ist, alle die verschiedenen,

1 Haushaltung der Natur. Th. I. S. 120. Diese Methode giebt keine genügenden Resultate, denn die Wärme wird unter dem Glase unverhältnifsmäfsig gesteigert, der Dampf wird nicht sofort weggeführt, und man hat anstatt der natürlichen Verdunstung einen künstlichen Destillationsproceſs.

2 Die hohe Temperatur ist vermuthlich diejenige, welche die Sonnenstrahlen auf dem Boden erzeugten.

3 Journ. de Phys. T. LXXI. p. 41.

Digitized by Google

stets wechselnden Bedingungen in einen analytischen Ausdruck aufzunehmen, so bleibt es immerhin am rathsamsten, falls man die natürliche Verdunstungsmenge an einem gegebenen Orte zu erforschen strebt, sich eines geeigneten Apparates zu bedienen, wozu im Artikel *Atmometer* die erforderliche Anweisung gegeben worden ist[1].

b) Sieden.

516) Die Dampfbildung findet vorzugsweise, namentlich bei tropfbaren Flüssigkeiten, dann statt, wenn diese sieden, so dafs man, wenn vom Dampfe die Rede ist, mitunter ausschliefslich solchen versteht, welcher in der Siedehitze erzeugt wird. Die *Siedehitze* ist diejenige, welche beim *Sieden* (*Ebullitio;* Ebullition, Bouillonnement; *Boiling*, *Seething*) oder *Kochen* statt findet, was aber das *Sieden* eigentlich sey, hält man für so allgemein bekannt, dafs man es meistens nicht für der Mühe werth achtet, dem Wesen dieses Processes nachzuforschen, dessen eigentliches Verhalten zu begreifen keineswegs so leicht ist, als wegen der allgemeinen Bekanntschaft mit den täglich vorkommenden Thatsachen vorausgesetzt zu werden pflegt. Dennoch aber ist die Menge der hierüber bekannt gewordenen Beobachtungen und Versuche so ausnehmend grofs, dafs es schwer hält, das Wichtigere unter dem minder Bedeutenden herauszufinden und übersichtlich zusammenzustellen.

Im Allgemeinen findet das Sieden der Flüssigkeiten dann statt, wenn die aus denselben gebildeten Dämpfe einen solchen Grad der Elasticität erlangen, dafs sie nicht blofs die über ihnen befindlichen Lagen der Flüssigkeit, sondern auch die hierauf drückenden elastischen Medien, namentlich die atmosphärische Luft, mit Leichtigkeit emporzuheben vermögen und daher in Folge ihres schnellen Aufsteigens aus der jedesmaligen Flüssigkeit dasjenige eigenthümliche Aufwallen derselben bewirken, wodurch das Sieden kenntlich wird. Sofern insbesondere bei Gefäfsen von verhältnifsmäfsig grofser Oberfläche die

1 Beiläufig möge hier noch die Thatsache nachgetragen werden, dafs auch Dalton den im Art. *Verdunstung* Bd. IX. S. 1722 erwähnten *Geruch* mancher, namentlich metallischer Körper von losgerissenen, also verdampften, Partikelchen abzuleiten geneigt ist, s. Bibl. Brit. T. XX. p. 336.

Digitized by Google

Dampfbildung nicht blofs in den unteren Schichten, sondern in den sämmtlichen, gleichmäfsig erhitzten, statt findet, oder bei nicht beträchtlicher Dicke dieser Schichten ihr Druck nicht sehr in Betrachtung kommt, pflegt man diesen zu vernachlässigen und den Siedepunct in diejenige Temperatur zu setzen, bei welcher die Elasticität der Dämpfe die der atmosphärischen Luft erreicht hat. Uebergehn wir die früheren ganz unangemessenen Vorstellungen, welche die älteren Physiker in Gemäfsheit ihrer unrichtigen Ansichten über das Wesen der Wärme hegten, so wurde der Procefs des Siedens schon früh genügend erkannt. Ehemals glaubte man, das Sieden bestehe in einem Aufsteigen der an das Wasser gebundenen Luft, und Nollet[1] war wohl der erste, welcher die später aufsteigenden Blasen nicht für Luft, sondern für Dampf hielt. Wie wenig genau man aber damals das eigentliche Wesen der Phänomene erkannte, geht deutlich aus Musschenbroek's[2] Aeufserungen über das Sieden hervor. Nach ihm ist es das Feuer, welches anfangs fadenartig, später flockig in Gestalt von Bläschen aufsteigt und sich allseitig ausbreitet. Zugleich aber sollen die Blasen, die sich am Boden der Gefäfse bilden, aus Feuer und Dampf bestehn, worin die Wassertheilchen durch Berührung des Feuers verwandelt werden, und weil das Feuer nur eine gewisse Menge Dampf aufzulösen vermag, so verbreitet sich das überflüssige durch die gesammte Masse und reifst aus dem Wasser eine gewisse Menge Theile in Gestalt des Dampfes mit sich fort. Später, in der letzten Hälfte des vorigen Jahrhunderts, hielt man allgemein den Dampf für eine Verbindung der tropfbaren Flüssigkeiten mit Wärme, und der Unterschied der verschiedenen Vorstellungen beruhte hauptsächlich auf der Frage, ob diese Verbindung als eine chemische, also als eine eigentliche Auflösung, zu betrachten sey oder nicht. Gegenwärtig hat dieser, am Ende des letzten Jahrhunderts mit Heftigkeit geführte Streit[3] kein Interesse mehr, auch ist nicht weiter die Rede von der Mitwirkung der Elektricität, die man seit Musschenbroek bei der Dampfbildung als nothwendig

1 Mém. de l'Acad. 1748. p. 57. Eine Vorstellung vom Wasserdampfe, als einer Verbindung des Feuers mit irgend einer Flüssigkeit, namentlich dem Wasser, hatte man schon seit Newton. S. §. 2.

2 Introd. ad Philos. Nat. §. 1455.

3 Vergl. Art. *Regen*. Bd. VII. S. 1214.

Digitized by Google

mitwirkend annahm, vielmehr betrachtet man den Dampf als eine Verbindung der Wärme und der Flüssigkeiten in der Weise, dafs die Repulsivkraft der Wärme die Anziehungskraft der Körpermolecüle merklich übertrifft und letztere daher sich stets weiter von einander entfernen, wenn sie nicht durch äufseren Druck zusammengehalten werden.

517) Aus diesen allgemeinen Principien werden dann auch die Phänomene des Siedens leicht erklärt. Setzt man ein Gefäfs mit einer Flüssigkeit, wir wollen zum besseren Anhaltpuncte Wasser nehmen, der Einwirkung des Feuers (der Hitze) aus, so dringt die erzeugte Wärme durch die Wandungen des Gefäfses und theilt sich den berührenden Theilchen mit, welche dadurch specifisch leichter werden, demnach aufsteigen und somit, ungeachtet des schlechten Leitungsvermögens der Flüssigkeiten (§. 287), die gesammte Masse ziemlich schnell erwärmen. Durch diese Erwärmung wird die Affinität des Wassers zu den absorbirten Gasen geschwächt[1] und diese trennen sich in Gestalt sehr kleiner Bläschen, welche durch die Wärme ausgedehnt in stets wachsender Menge aufsteigen, weswegen man das Wasser, so wie andere Flüssigkeiten, namentlich auch das Quecksilber, durch anhaltendes Sieden von der darin enthaltenen Luft gänzlich befreien kann. Gleichzeitig hiermit verwandelt der von aufsen zugeführte, das Gefäfs und hauptsächlich dessen Boden durchdringende Wärmestoff die Wassertheilchen, welche die Oberfläche der inneren Wandungen unmittelbar berühren, in Dampf, welcher wegen seiner Leichtigkeit sofort aufsteigt und eine andere dünne Wasserschicht an seine Stelle treten läfst, die dann der nämlichen Verwandlung unterliegt. Dieses unausgesetzte Zuströmen neuer Wärme und die hierdurch bedingte, stets erneuerte Bildung von Wasserdampf zieht zwei Folgen nach sich, die in der Natur der Sache begründet sind. Wenn zuerst das umgebende Wasser noch so kalt ist, dafs die fortwährend an der inneren Fläche des Gefäfses gebildeten Dampfblasen sofort ihre Wärme an die höheren Wasserschichten wieder abgeben, so verschwinden die erzeugten Bläschen augenblicklich nach ihrer Entstehung wieder, die umgebende Flüssigkeit dringt in Folge des Druckes der Wasserschichten und der darüber ruhenden Atmosphäre in den ent-

1 S. Art. *Absorption*, Bd. I. S. 46.

Digitized by Google

standenen leeren Raum und schlägt mit einiger Heftigkeit gegen die Wandung des Gefäfses. Erneuert sich dieser Procefs an mehrern Stellen schnell, so entsteht hierdurch ein hörbares Geräusch, das sogenannte *Simmern*, welches man namentlich bei metallenen und insbesondere kupfernen Gefäfsen wegen der vorzüglichern Wärmeleitung, mitunter von bedeutender Stärke, wahrzunehmen pflegt und worauf zuerst NICHOLSON[1] aufmerksam machte, welcher zugleich das Phänomen richtig und nicht, wie früher, aus dem Aufsteigen der Luftblasen erklärte, indem er aufserdem seine Erklärung durch Versuche unterstützte. Eine vollständige Bestätigung gab bald nachher ein von mir selbst beobachtetes merkwürdiges Phänomen. Der zum Baden bestimmte Schlamm des Schwefelbades zu Eilsen (unweit Hannover) wurde in einem grofsen, etwa 2,5 Fufs tiefen steinernen Behälter mittelst des Dampfes erwärmt, welcher ihm durch ein etwa 1,5 Zoll weites, fast lothrecht herabgebogenes, durch eine Wand geleitetes und am andern, gleichfalls herabgebogenen Ende auf einem grofsen Kessel befestigtes Bleirohr zuströmte[2]. Der Kessel befand sich in einer eigenen Heizküche und war zur Zeit der Beobachtung, so wie das durch die Zwischenwand geleitete Bleirohr, siedend heifs. Ungefähr in jeder Secunde und selbst öfter erfolgte ein mit einiger Erschütterung des Gebäudes verbundenes Getöse, ähnlich dem heftigen Schlage mit einem schweren Hammer auf einen Fufsboden, und man hörte dieses nicht blofs in dem Gebäude, sondern selbst schon in etwa 20 Schritt Entfernung von demselben. Die Veranlassung konnte keine andere seyn, als der Dampf, welcher aus dem Heizkessel in den Schlamm des Behälters getrieben wurde, die in dem Bleirohre aufsteigende Flüssigkeitssäule herabdrückte, nach Abgabe der Expansionswärme aber ein Vacuum erzeugte, in welches der Schlamm mit Heftigkeit eindrang. Die Flüssigkeit im Behälter blieb dabei unbewegt und nur selten stiegen einige Luftblasen neben dem Rohre bis zur Oberfläche empor; dem Rohre aber wurde die Erschütterung, aufser sofern es an der des blofs zu diesem Zweck bestimmten kleinen Hauses Theil nahm, noch beson-

1 Dessen Journal Th. XI. S. 216. G. XXII. 397.

2 Der Heizapparat war also nach der älteren Bezeichnungsart ein sogenannter *Pelican*.

Digitized by Google

ders mitgetheilt, wovon man sich bei der Berührung desselben überzeugen konnte, soweit dessen Hitze dieses gestattete [1].

518) Eine zweite Wirkung, welche als Folge des von der Wärmequelle stets ausströmenden, das Gefäfs durchdringenden und an die berührenden Wassertheilchen übergehenden Wärmestoffes zu betrachten ist, wurde oben (§. 305) bei der Untersuchung der Wärmeleitung bereits erörtert, nämlich die verhältnifsmäfsig geringe Wärme des Bodens solcher Gefäfse, in denen das Wasser stark siedet, in dem Augenblicke, wenn man sie vom Feuer entfernt. Es ist zu verwundern, dafs dieses interessante, für die Materialität und ganz eigentliche Bewegung des Wärmestoffes so sehr sprechende Phänomen erst neuerdings durch Jacquemyns und die Brüsseler Akademie wieder aus der Vergessenheit gezogen, in der vorhergehenden Zeit aber gänzlich vernachlässigt wurde, ungeachtet die älteste Beobachtung desselben sich schon beim Aristoteles [2] befindet. Dieser giebt blofs die Thatsache an und beschränkt sie auf ein dünnes Gefäfs, was auch insofern gegründet ist, als das Durchströmen der Wärme durch eine zu dicke Masse nicht zu sehr verzögert seyn darf. Durch die Mitglieder der Pariser Akademie [3] wurde das Phänomen geprüft und bestätigt gefunden, dabei aber bemerkt, das Gefäfs müsse grofs und dessen Boden sehr dünn seyn, auch finde die Abkühlung der Bodenfläche nur so lange statt, als das Wasser noch im Sieden bleibe, indem unmittelbar nachher der Boden wieder sehr heifs werde. Gehler [4] erwähnt zugleich die wegen ihrer Sonderbarkeit interessante Erklärung, welche Homberg, Nollet, Musschenbroek, Brisson u. A. über dieses Phänomen aufstellten, wonach die Wärmetheilchen wie Pfeile mit ihren Spitzen durch das Gefäfs dringen und aufwärts steigen sollen, also die Hand nicht verletzen können, bis das Sieden aufhört und die Wege verstopft sind, so dafs sie dann ihre Richtung umkehren. Er selbst giebt übrigens die richtige Erklärung.

---

1 Gilbert in einer Anm. a. a. O. theilt ganz diese Ansicht, die übrigens schon Gehler im Wörterb. a. A. Th. IV. S. 43 als wahrscheinlich aufstellt.

2 Problemat. Sect. XXIII. §. 5.

3 Histoire de l'Acad. 1703. p. 80.

4 Wörterbuch, a. Ausg. Th. IV. S. 56.

Digitized by Google

Im genauen Zusammenhange hiermit steht die bekannte Erfahrung, dafs eine freie und, man möchte sagen, ungehinderte Bewegung der Wärme erfordert wird, um den Proceſs des Siedens fortdauernd zu erhalten, welche nicht statt finden kann, sobald die Leitung derselben unterbrochen ist. Auch hiervon war bereits (§. 300) die Rede, und es wurde eben in Beziehung auf die Fortpflanzung der Wärme die bekannte Erfahrung erörtert, dafs das Wasser in einem Gefäfse, welches sich in einem gröfseren Gefäfse mit siedendem Wasser befindet, nicht zum Sieden gelangt, wie stark auch das Feuer seyn mag, dem man das äufsere Gefäfs aussetzt. Erfahrungen hierüber giebt es in Menge; die Sache ist ausführlich erörtert worden von Ladisl. Chernak [1], und aufser den bereits genannten Forschern, welche dieses Problem einer näheren Untersuchung werth hielten, können noch Borrichius [2], Cigna [3] und v. Lamperti [4] erwähnt werden. Letzterer setzte vier zunehmend kleinere Gefäfse in einander und fand, wenn das äufserste einem lebhaften Feuer ausgesetzt wurde, die Temperaturen 100°; 92°,5; 86°,25; 82°,5; war aber das äufsere mit Salzwasser gefüllt, so beobachtete er folgende abnehmende Temperaturen: 102°,5; 95°,0; 87°,5; 83°,75 C. Technisch liefse sich hiervon eine Anwendung machen, wenn man irgend eine Substanz einer constanten, die Siedehitze nicht erreichenden, vielmehr in einem bestimmten Abstande davon befindlichen Temperatur aussetzen wollte, die sich dann durch die Menge der in einander gesetzten Gefäfse bestimmen liefse. Die Chemiker bedienen sich dieses Mittels seit der längsten Zeit, indem sie ein Wassergefäfs in ein anderes mit siedendem Wasser setzen, und nennen diesen Apparat *Marienbad*, *Wasserbad* (*balneum maris seu Mariae;* bain-Marie). Man wird bei dieser Betrachtung unwillkürlich an die Fortpflanzung des Schalles erinnert, für welchen leinene, wollene oder sonstige Fäden und Gewebe bessere Leitungsmittel abgeben, als die Luft, obgleich eben diese seinen Fortgang hindern, wenn sie wiederholt von den durch die Luft fortgepflanzten Wellen durchdrungen werden müssen, in-

1 Dissert. de aqua intra aquam ferventem non ebulliente. Groning. 1775. 4.

2 Acta med. et phil. Hafn. 1771 u. 72. p. 135.

3 Journ. de Phys. T. III. p. 109.

4 Hermbstädt's Bülletin. Th. X. Hft. 3.

dem man die Schläge der Unruhe einer Taschenuhr aus 1 Fufs Entfernung durch die Luft sehr gut wahrnimmt, aber dann nicht, wenn die Uhr in ein Tuch eingewickelt ist.

519) Es läfst sich hier zunächst der Einflufs anreihen, welchen die *Oberfläche der Gefäfse*, worin sich die Flüssigkeiten befinden, auf das Sieden derselben ausübt. Wollen wir zur richtigen Beurtheilung der in dieser Beziehung vorkommenden und vielfach beobachteten Thatsachen zuerst die allgemeinen Principien feststellen, worauf eine richtige Erklärung gegründet seyn mufs, so ist Folgendes zu bemerken, wenn von dem bereits §. 229 und 234 erörterten Einflusse der Oberflächen auf die Wärmestrahlung abstrahirt und blofs der Procefs des Siedens berücksichtigt wird. Sobald die gegebene Flüssigkeit diejenige Temperatur angenommen hat, vermöge welcher der aus ihr aufsteigende Dampf die erforderliche Elasticität besitzt, um sowohl die Lagen der Flüssigkeit, als auch die darauf drückende Luftsäule mit Leichtigkeit zu heben, so tritt das Sieden ein, und dauert mit gröfserer oder geringerer Raschheit fort, je leichter und schneller Wärme von aufsen zuströmt. Sofern aber die letztere stets zur Bildung neuen Dampfes dient, kann die Flüssigkeit nicht wärmer werden, und die Fixität des Siedepunctes ist daher lediglich durch den Luftdruck bedingt, wovon sofort die Rede seyn wird. Auf das in die Flüssigkeit getauchte Thermometer wirkt aber nicht blofs die derselben eigene Wärme, obgleich diese die vorzüglichste Ursache ist, sondern zugleich die von den Wandungen, hauptsächlich vom Boden des Gefäfses, ausstrahlende, die bei so vielen Erscheinungen eine sehr bedeutende Rolle spielt. Diese letztere wirkt wiederum auf zweierlei Weise, zuerst indem sie auf die Thermometerkugel fällt und das Quecksilber steigen macht, oder zweitens indem sie auf adiathermane Körper stöfst und diese zur Entwickelung von Dampf disponirt. Befinden sich nämlich kleine Stückchen fester Körper, namentlich feine Metallspähne, Feilicht, Sägespähne von Holz oder sonstige kleine Theilchen im Wasser schwebend, so gewahrt man, dafs von diesen kleine Gasbläschen aufsteigen, und thermometrische Messungen ergeben, dafs sie das Sieden erleichtern. Diese Wirkung kann nach unsern Vorstellungen von der Wärme nur auf zweierlei Weise erklärt werden; denn dafs sich fortdauernd Wärme aus diesen Körperchen entwickeln solle, ist auf keine

Digitized by Google

Weise anzunehmen. Sie müssen daher entweder die aus den Wandungen der Gefäfse strahlende Wärme auffangen und an die sie berührenden Wassertheilchen zur Bildung von Dampf abgeben, oder aber die im Wasser befindlichen, unsichtbar kleinen Dampfbläschen hängen sich an sie, werden durch ihre Vereinigung vergröfsert und steigen dann auf, wie die Luftbläschen in gashaltigen Flüssigkeiten sich an allen, insbesondere rauhen und faserigen Körpern ansammeln. Welcher von beiden Ansichten wir auch huldigen, so dient jede zur Erklärung der durch diese Körperchen erzeugten Wirkung, und die Strahlung aus den Flächen ist ohnehin für sich, wie wir sehn werden, genügend erwiesen.

Es war seit langer Zeit bekannt, dafs die Temperatur des siedenden Wassers bei gleicher Barometerhöhe zwar im Ganzen eine constante sey, dafs jedoch kleine Unterschiede sich unverkennbar zeigen. Achard[1] redet von solchen wenig merkbaren Abweichungen, die namentlich auch durch unauflösliche, im Wasser befindliche Körper hervorgebracht werden, und giebt eine sehr ausführliche Tabelle über die verschiedensten Substanzen sowohl, als auch die Stärke ihres Einflusses. G. G. Schmidt[2] kam bei seinen Untersuchungen über die Elasticität des Wasserdampfes zu der Ueberzeugung, dafs der Siedepunct sich überhaupt nicht mit einer 0°,1 R. erreichenden Sicherheit bestimmen lasse, und betrachtet dieses als eine Folge des mit wachsender Elasticität aufsteigenden, beim Entweichen aber seine Spannung momentan verlierenden Wasserdampfes[3]. Allerdings befindet sich die Oberfläche des Quecksilberfadens eines in siedendes Wasser eingetauchten Thermometers oft in einer oscillirenden Bewegung, es ist jedoch schwer zu entscheiden, ob der angegebene Grund dieses erklärbar macht, oder ob dieses Schwanken eine Folge der in ungleicher Menge

1 Mém. de Berlin. 1785. p. 2. Ann. de Chim. T. X. p. 49. Schweigger's Journ. XXVII. 27.

2 Gren N. Journ. d. Physik. Th. IV. S. 294.

3 Die sehr wortreich erzählten Versuche, welche Bellani angestellt hat, wobei er den Einfluss fester Körper auf die Temperatur des Siedens bestätigt, übrigens den Siedepunct schwankender fand, als mit andern Beobachtungen vereinbar ist, übergehe ich, da sie keine neue Aufklärung der Aufgabe enthalten. S. Brugnatelli Giorn. T. II. p. 413.

Digitized by Google

zuströmenden Wärme ist. Befindet sich das Wasser in fortdauernd gleichmäfsigem Sieden, hält man das Thermometer unverrückt in gleicher Entfernung vom Boden des Gefäfses, und sorgt man dafür, dafs der hervorragende Theil der Röhre nicht zu ungleich abgekühlt werde, so bleibt das Ende des Quecksilberfadens constant auf dem gegebenen Siedepuncte. Auch Egen[1] hat den Einfluſs der Tiefe, bis zu welcher die Thermometerkugel ins Wasser getaucht worden ist, auf die Höhe des Siedepunctes und das stete Schwanken des unbekleideten Thermometers wahrgenommen; wenn man aber die Kugel einhüllt, so hängt die Höhe des alsdann fixen Siedepunctes von der Beschaffenheit der Bekleidung ab. Am meisten Aufmerksamkeit erregten die Resultate, welche Gay-Lussac[2] durch seine Versuche erhielt. Hiernach fand er, dafs ein Thermometer im Wasser, welches in einem gläsernen Gefäfse siedete, 101°,232 C. zeigte, aber auf 100°,329 herabging, wenn er fein gepulvertes Glas hineinstreute, und auf 100°,0, wenn er feine Metallspähne hineinbrachte; in einem metallenen Gefäfse dagegen zeigte das Thermometer genau 100° C.; die Weite des Gefäfses hatte keinen Einfluſs auf den Siedepunct und ebenso wenig die Menge der eingestreuten metallischen Feilspähne. Seitdem nahm man allgemein an, dafs das Wasser in metallenen Gefäfsen leichter siede, als in gläsernen, und auch dann leichter, wenn Metalltheilchen im Wasser schwimmen; Biot[3] gab an, dafs Wasser, bis zum Aufhören des Siedens um eine Kleinigkeit abgekühlt, durch einige hineingeworfene Feilspähne wieder zu sieden beginne, und wagt nicht, die Ursache dieser Anomalie anzugeben, stellt aber als Regel auf, dafs der Siedepunct der Thermometer mit Anwendung eines metallenen Gefäfses bestimmt werden müsse[4]. Diese Ungewifsheit der Sache bewog mich selbst, in Verbindung mit L. Gmelin[5] eine Reihe Versuche anzustellen, wozu sich sehr geeignete Mittel darboten. Das hiesige Cabinet enthält einen Apparat für die Lehre der

1 Poggendorff's Ann. XI. 285.

2 Ann. de Chim. T. LXXXII. p. 174. Ann. de Chim. et Phys. T. VII. p. 307. Schweigger's Journ. XXIV. 327.

3 Traité cet. T. I. p. 43.

4 Man weifs jetzt, dafs der Siedepunct der Thermometer im Dampfe constant erhalten wird, s. Art. *Thermometer*. Bd. IX. S. 890.

5 G. LVII. 211.

Digitized by Google

Wärmeleitung mit 8 cylindrischen Gefäfsen von 3 Zoll Höhe und 1,3 Zoll Weite, sämmtlich von gleicher Dicke der Wandungen und des Bodens. Wir wählten deren 5 von Kupfer, Messing, Zinn, Blei und Marmor, nahmen hinzu einen möglichst ähnlichen Tiegel von dünnem Silber und einen von Platin, einige abgesprengte Medicingläser von nahe ähnlicher Gröfse, ein Gefäfs von Fayence, eins von Porcellan und einen irdenen Topf, brachten in allen reines Wasser auf die nämliche Weise zum Sieden, und beobachteten den Siedepunct an demselben Thermometer. In allen stand das Thermometer höher, wenn die Kugel den Boden berührte, und dieser Unterschied war am gröfsten bei Messing, wo er 0°,7 R. betrug, am geringsten aber bei Porcellan, wo er nur 0°,1 R. erreichte. Die Thermometerstände selbst, wenn sich die Kugel 0,5 Zoll unter der Oberfläche des Wassers befand, waren folgende, den Siedepunct der Scale als Grenze angenommen:

Gefäfse von	Grade R.	Gefäfse von	Grade R.
Silber	— 0°,20	Porcellan	— 0°,05
Platin	— 0,50	weifses Glas . . .	0,00
Kupfer	+ 0,01	grünes Glas . . .	+ 0,60
Messing	— 0,15	grünes Glas . . .	0,00
Marmor	— 0,15	grünes Glas . . .	+ 0,10
Blei	— 0,10	Fayence	+ 0,30
Zinn	— 0,10	irdener Topf . . .	+ 0,29

Bei weifsem und der einen Sorte des grünen Glases zeigte sich daher kein Unterschied, und vermuthlich war der Siedepunct des von uns gebrauchten Thermometers in einem solchen Gefäfse oder in einem kupfernen, wobei die Abweichung am geringsten ist, bestimmt; hineingeworfener Sand brachte den Siedepunct um einige Zehntel eines Grades herab, Kupferfeilspähne aber, wovon der gröfste Theil auf dem Boden lag, ein anderer geringerer aber obenauf schwamm, schien keine Wirkung zu haben[1]. Nehmen wir den gröfsten Unterschied zwi-

1 Diese Abweichung von Gay-Lussac's Erfahrungen beruht vermuthlich auf dem Umstande, dafs wir die Gefäfse der Gleichmäfsigkeit wegen neben einander stehend in einem Sandbade erhitzten, wonach also das Zuströmen der Wärme und das Aufsteigen des Dampfes zu gering war, um die Metallspähne mit sich empor zu reifsen.

Digitized by Google

schen Platin und Glas, so beträgt dieser 1°,1 R. oder 1°,375 C., also mehr, als Gay-Lussac gefunden hat, bei allen andern ist er geringer, und ein bestimmter fester Unterschied zwischen der Siedehitze in gläsernen und metallenen Gefäfsen findet also hiernach nicht statt, doch siedet das Wasser in allen metallenen Gefäfsen, mit Ausnahme des Kupfers, bei geringerer Wärme, als in gläsernen. Ein nicht unbedeutender Umstand entging dabei unserer Aufmerksamkeit nicht. Der silberne Becher hatte an einer Stelle des Bodens, etwas seitwärts, einen schwarzen Fleck. Sobald die Kugel diesen berührte, stieg das Thermometer bis + 0°,5 R. und kehrte, mit der blanken Oberfläche in Berührung gebracht, wieder auf — 0°,10 zurück. Hierin scheint mir der Beweis für die Anwesenheit strahlender Wärme zu liegen.

Rudberg[1] war blofs mit Gay-Lussac's Versuchen bekannt, wenigstens erwähnt er diese allein; er wiederholte diese und fand den Siedepunct, wenn er in einem eisernen Gefäfse bei 100° C. gefunden wurde, in einem gläsernen Gefäfse bei 101°,3 liegend, statt dafs Gay-Lussac 101°,23 gefunden habe. Dafs bei verschiedenen Glassorten der Siedepunct ungleich hoch liege, geht aus den eben angegebenen Versuchen hervor, allein auch die verschiedenen Metalle erzeugen einen Unterschied, und anstatt dafs Rudberg blofs eine eigenthümliche Sorte Glas und Eisen mit einander verglich, redet Gay-Lussac im Allgemeinen von dem Unterschiede, welcher sich in dieser Hinsicht zwischen Metallen und Glas zeigt. Zum Glück hat dieses Problem gegenwärtig, da man den Siedepunct der Thermometer vermittelst Wasserdampfes bestimmt, seine praktische Wichtigkeit verloren, es hat gegenwärtig nur noch wissenschaftliches Interesse, ist aber noch keineswegs vollständig gelöst, wie aus der Ungleichheit der erhaltenen Resultate hervorgeht; denn da die einander am nächsten kommenden, durch Gay-Lussac und Rudberg gefundenen, dennoch merklich von einander abweichen, so liegt hierin ein Wahrscheinlichkeitsgrund für die Richtigkeit der durch Gmelin und mich gefundenen Bestimmungen. Welches auch immer die Ursache dieser Eigenthümlichkeit, das Wasser bei ungleichen Temperaturen zum Sieden zu bringen, seyn mag, warum sollte sie bei

1 Poggendorff's Ann. XL. 49.

Digitized by Google

allen Metallen und im Gegentheil bei allen Glasarten in gleicher Stärke wirksam seyn?

Die Ursache dieser Ungleichheit der Siedehitze des Wassers in verschiedenen Gefäfsen findet RUDBERG in der Adhäsion des Wassers zu den Wandungen oder, wie er sich wörtlich ausdrückt, darin, dafs das Wasser vom Glase stärker angezogen werde, als vom Metalle. Obgleich keine andere möglich seyn soll, so ist doch diese zuverlässig durchaus unstatthaft, denn die Dampfblasen steigen unter allen Bedingungen vorzugsweise aus und in der Mitte des Wassers auf, wohin die nur in unmefsbare Ferne wirkende Adhäsion nicht reichen kann. Wollten wir aber auch annehmen, die Adhäsion des Wassers oder selbst auch des Dampfes am Boden der Gefäfse sey stärker beim Glase als beim Metalle, und diese müfsten daher eine höhere Temperatur annehmen, ehe sie sich loszureifsen und aufzusteigen vermöchten, so würden sie doch in der Mitte und nahe an der Oberfläche des Wassers ihren Ueberschufs wieder abgeben, wie dieses vor dem Sieden geschieht. Weit mehr Wahrscheinlichkeit hat daher die oben angegebene Ursache für sich, wonach die namentlich vom Boden ausgehende strahlende Wärme diese Wirkung hervorbringt, was darin Bestätigung findet, dafs das Glas ein weit diathermanerer Körper ist, als Metall, selbst für dunkle Wärme, doch mehr für leuchtende, weswegen auch die von mir und GMELIN gefundenen Unterschiede, aufser für Platin und eine einzige Glassorte, alle geringer sind, als die durch GAY-LUSSAC und RUDBERG erhaltenen, da wir dunkle Wärme im Sandbade, jene aber ohne Zweifel leuchtende anwandten. Hierfür sprechen auch RUMFORD's Versuche, wonach heifses Wasser in gläsernen Flaschen von weit dickeren Wandungen schneller erkaltete, als in metallenen (§. 230). Wird diese strahlende Wärme durch kleine Körperchen aufgefangen und zur Dampfbildung verwandt, so steigt die Wärme nicht, eine gleiche Wirkung kann aber die glatte Thermometerkugel nicht äufsern, und aufserdem bleibt fraglich, ob diese kleinen Partikeln nicht blofs die unsichtbaren Dampfbläschen vereinigen, ihr Aufsteigen erleichtern und dadurch die Temperatur des siedenden Wassers herabbringen.

520) Im genauesten Zusammenhange mit diesen Phänomenen steht ein anderes, nämlich das *Sieden der Salzsolutionen,*

Digitized by Google

wobei die siedende Flüssigkeit eine zunehmend höhere Temperatur hat, als reines Wasser, während die Wärme des von beiden aufgestiegenen Dampfes ganz gleich ist. Man wufste lange im Allgemeinen, dafs Wasser, worin Salze aufgelöst sind, eine höhere Temperatur beim Sieden annimmt, als wenn es rein ist, es wurde daher als Bedingung gefordert, dafs für die Bestimmung des Siedepunctes der Thermometer reines Wasser angewandt werden müsse, und Salzsolutionen wurden angewandt, um nach Art des Marienbades eine höhere Wärme, als die des siedenden Wassers, ohne unmittelbare Anwendung des Feuers, auf gewisse Substanzen einwirken zu lassen; die eigentliche wissenschaftliche Aufgabe ist aber, das Verhältnifs der Temperaturen siedender Solutionen zu der Menge und Lösbarkeit der verschiedenen Salze aufzufinden. Eine Menge hierher gehöriger Versuche hat Griffith[1] angestellt, die jedoch, wie Poggendorff bemerkt, nicht wissenschaftlich genug sind und manches zu wünschen übrig lassen. Er brachte Wasser mit einem Ueberschusse des jedesmaligen Salzes in einem porcellanenen Gefäfse über einer Argand'schen Lampe zum Sieden und mafs die hierzu gehörige Temperatur. Den Salzgehalt der Lösung mafs er dadurch, dafs er einen Theil der Lösung abdampfte und die Menge des enthaltenen Salzes durch das Gewicht bestimmte; er gelangte auf diese Weise zu dem Resultate, dafs der Siedepunct nicht stets im geraden Verhältnisse zu der Menge des enthaltenen Salzes und seiner Lösbarkeit steht. Die nachfolgende Tabelle, welche die gefundenen Gröfsen enthält, wird am besten dazu dienen, die daraus hervorgehenden Folgerungen zu entnehmen.

---

1 Journal of Science. N. XXXV. p. 90. Berzelius Jahresbericht 1826. S. 50. Poggendorff's Ann. II. 227. Wiener Zeitschrift. Th. I. S. 291 u. s. w.

Digitized by Google

Solutionen.	Procente des Salzes.	Siede-punct in Graden C.
Essigsaures Natron	60	124°,5
Salpetersaures Natron	60	118
Weinsaures Kali-Natron . .	90	115,6
Salpeter	74	114,5
Salmiak	50	113,3
Schwefelsaures Nickel . . .	65	112,8
Weinsaures Kali	68	112,3
Kochsalz	30	106,8
Salpetersaure Strontianerde . .	53	106,8
Schwefelsaure Talkerde . . .	57,5	105
Saures, schwefelsaures Kali . .	....	105
Borax	52,5	105
Phosphorsaures Natron . . .	....	105
Kohlensaures Natron	....	104,5
Salzsaurer Baryt	45	104,5
Schwefelsaures Zinkoxyd . .	45	104,5
Alaun	52	104,5
Oxalsaures Kali	40	104,5
Oxalsaures Ammoniak . . .	29	103,3
Blutlaugensalz	55	103,3
Chlorsaures Kali	40	103,3
Boraxsäure	....	103,3
Schwefelsaures Kalikupfer . .	40	102,8
Schwefelsaures Kupferoxyd . .	45	102,2
Schwefelsaures Eisenoxydul . .	64	102,2
Salpetersaures Bleioxyd . . .	52,5	102,2
Essigsaures Bleioxyd	41,5	101,7
Schwefelsaures Kali	17,5	101,7
Salpetersaurer Baryt	26,5	101,1
Weinstein	9,5	101,1
Essigsaures Kupferoxyd . . .	16,5	101,1
Cyanquecksilber	35	101,1
Quecksilbersublimat	....	101,1
Schwefelsaures Natron . . .	31,5	100,55

521) Eine sehr ausführliche Untersuchung über die Veränderung des Siedepunctes durch die verschiedenen, in ungleichen Quantitäten aufgelösten Salze hat LEGRAND angestellt[1],

1 Recherches sur les Variations que les sels dissous en diverses proportions produisent dans le point d'ébullition de l'eau. Par. 1835. 8. Ann. de Chim. et Phys. T. LIII. p. 423. Auszug in l'Institut 1835. N. 118. Poggendorff's Ann. XXXVII. 379.

Digitized by Google

deren Resultate wir hier in einem kurzen Auszuge mittheilen wollen. Das hierbei gebrauchte Thermometer war sehr genau und der nicht eingetauchte Theil seiner Röhre wurde berücksichtigt; die Flüssigkeit befand sich in einer 6 Z. langen, 11 Lin. weiten Glasröhre, oder in einem Platintiegel, und das Thermometer wurde durch einen, zum freien Durchgange des Dampfes durchbohrten Kork festgehalten. Die Salze waren vorher getrocknet; die aufgelösten Mengen wurden durch das Gewicht bestimmt, und zwar bei zerfliefslichen durch den Gewichtverlust der Flasche, woraus man sie nahm; um aber für jeden Augenblick das Verhältnifs ihrer Menge zu der des Wassers zu kennen, welches sich durch den Verlust des Dampfes fortdauernd verminderte, ward das Gefäfs gewogen, worin sich die Solution befand, und das Gewicht des Gefäfses und des Salzes abgezogen. Bei manchen Solutionen findet vor dem Sieden und während desselben ein *heftiges Stofsen* statt, wodurch das Thermometer beträchtliche Schwankungen erleidet; Legrand fand aber, dafs einige hineingeworfene Stücke Zink oder Eisen dieses aufheben, und er bediente sich daher des ersteren Metalls, um dieses Hindernifs zu beseitigen, da ohnehin dasselbe in der Regel gar nicht angegriffen wurde. Bei der Bestimmung der Siedehitze gesättigter Solutionen bemerkte Legrand eine ähnliche Erscheinung, als welche sich beim Gefrieren des Wassers zeigt; die Temperatur wuchs bedeutend und sank sofort herab, wenn ein Theil des Salzes niederfiel, worauf sie dann constant blieb. Um das dieser Temperatur zugehörige quantitative Verhältnifs der Sättigung zu finden, wurde wieder Wasser zugesetzt, die Temperatur der gesättigten Lösung wieder hergestellt und dann gewogen, zur Controle aber die zur Lösung erforderliche Quantität Salz und Wasser vereinigt, und nachdem die vollständige Lösung durch steigende Hitze erfolgt war, abermals gewogen. Die so gefundene Temperatur soll zugleich hinreichen, um den Salzen ihr gesammtes Krystallwasser zu nehmen. Zeichnet man graphisch die über dem Siedepuncte der reinen Wassers liegenden Grade des Centesimalthermometers, welche dem Siedepuncte der Solutionen zugehören, als Ordinaten, und die Procente der aufgelösten Salzmengen als Abscissen, so giebt die durch die Endpuncte gezogene Linie die *Curve der Verzögerung des Siedepunctes*. Von diesen Curven giebt es drei Arten; die eine ist von ein-

Digitized by Google

facher Krümmung, die beiden andern haben einen Wendepunct, und zwar ist bei den einen die Krümmung anfangs gegen die Axe der Abscissen, bei den andern gegen die der Ordinaten gewandt. Die folgenden abgekürzten Tabellen enthalten in der ersten Columne die Procente des aufgelösten Salzes (pC.), in der zweiten zuerst die Temperatur, bei welcher das reine Wasser siedete, und dann diejenige, bei welcher das Sieden der bezeichneten Solutionen statt fand (t'), in Centesimalgraden.

Chlorstrontium.

pC.	t'	pC.	t'	pC.	t'	pC.	t'
0,0	100°,4	37,9	104°,4	68,9	110°,4	104,0	116°,4
16,7	101,4	48,8	106,4	79,6	112,4	110,9	117,4
25,2	102,4	59	108,4	91,2	114,4	117,5	118,25

Chlorcalcium.

pC.	t'	pC.	t'	pC.	t'	pC.	t'
0	100°,1	55,6	114°,1	104,0	130°,1	203,0	158°,1
16,5	102,1	61,6	116,1	117,2	134,1	221,6	162,1
25,8	104,1	67,6	118,1	129,9	138,1	241,9	166,1
32,6	106,1	73,6	120,1	142,8	142,1	264,2	170,1
38,5	108,1	79,8	122,1	156,2	146,1	288,5	174,1
44,0	110,1	86,0	124,1	170,5	150,1	314,8	178,1
49,7	112,1	92,2	126,1	186,0	154,1	325,0	179,6

Neutrales weinsaures Kali.

pC.	t'	pC.	t'	pC.	t'	pC.	t'
0	100°,3	82,3	104°,3	156,5	108°,3	237,9	112°,3
26,9	101,3	100,1	105,3	176,1	109,3	259,5	113,3
47,2	102,3	118,5	106,3	196,2	110,3	281,6	114,3
65,0	103,3	137,3	107,3	216,8	111,3	296,2	114,97

Kohlensaures Kali.

pC.	t'	pC.	t'	pC.	t'	pC.	t'
0	100°,3	65,9	108°,3	117,1	118°,3	167,7	128°,3
13,0	101,3	77,6	110,3	127,0	120,3	178,1	130,3
22,5	102,3	88,2	112,3	137,0	122,3	188,8	132,3
38,8	104,3	98,0	114,3	147,1	124,3	199,6	134,3
53,1	106,3	107,5	116,3	157,3	126,3	205,0	135,3

Digitized by Google

Salpetersaurer Kalk.

pC.	t'	pC.	t'	pC.	t'	pC.	t'
0	100°,1	71,8	108°,1	148,1	120°,1	274,7	140°,1
15,0	101,1	85,3	110,1	172,2	124,1	302,6	144,1
25,3	102,1	98,4	112,1	197,0	128,1	333,2	148,1
42,6	104,1	111,2	114,1	222,2	132,1	351,2	150,1
57,8	106,1	123,8	116,1	248,1	136,1	362,2	151,1

Essigsaures Natron.

pC.	t'	pC.	t'	pC.	t'	pC.	t'
0	100°,1	30,5	104°,1	83,4	112°,1	156,1	120°,1
9,9	101,1	42,9	106,1	98,8	114,1	179,3	122,1
17,6	102,1	55,8	108,1	115,8	116,1	204,5	124,1
24,1	103,	69,2	110,1	134,9	118,1	209,0	125,47

Essigsaures Kali.

pC.	t'	pC.	t'	pC.	t'	pC.	t'
0	100°,2	85,3	112°,2	180,1	126°,2	436,9	150°,2
10,5	101,2	97,6	114,2	196,1	128,2	500,0	154,2
20,0	102,2	110,3	116,2	213,0	130,2	569,9	158,2
36,4	104,2	123,4	118,2	248,7	134,2	646,6	162,2
49,8	106,2	136,9	120,2	287,3	138,2	730,4	166,2
61,6	108,2	150,2	122,2	330,8	142,2	775,0	168,2
73,3	110,2	165,1	124,2	380,6	146,2	798,2	169,2

Chlornatrium.

pC.	t'	pC.	t'	pC.	t'	pC.	t'
0	100°,2	10,8	101°,7	23,1	104°,2	35,8	107°,2
4,4	100,7	13,4	102,2	27,7	105,2	39,7	108,2
7,7	101,2	18,3	103,2	31,8	106,2	41,2	108,6

Chlorkalium.

pC.	t'	pC.	t'	pC.	t'	pC.	t'
0	100°,25	13,2	101°,75	31,4	104°,25	50,5	107°,25
4,7	100,75	17,1	102,25	37,8	105,25	56,9	108,25
9,0	101,25	24,2	103,25	44,2	106,25	59,4	108,65

Chlorbaryum.

pC.	t'	pC.	t'	pC.	t'	pC.	t'
0	100°,2	19,6	101°,2	32,5	102°,2	56,0	104°,2
11,0	100,7	26,2	101,7	44,5	103,2	60,1	104,6

Digitized by Google

Kohlensaures Natron.

pC.	t′	pC.	t′	pC.	t′	pC.	t′
0	100°,0	14,4	101°,0	26,7	102°,0	44,7	104°,0
7,5	100,5	20,8	101,5	36,8	103	48,5	104,63

Phosphorsaures Natron[1].

pC.	t′	pC.	t′	pC.	t′	pC.	t′
0	99°,9	40,8	101°,9	76,4	103°,9	105,0	105°,9
21,0	100,9	59,4	102,9	91,5	104,9	112,6	106,5

Chlorsaures Kali.

pC.	t′	pC.	t′	pC.	t′	pC.	t′	pC.	t.
0	100°,2	14,64	101°,2	29,28	102°,2	43,92	103°,2	61,5	104°,4

Salpetersaures Kali.

pC.	t′	pC.	t′	pC.	t′	pC.	t′
0	100°,2	42,2	103°,2	93,2	106°,2	233,0	112°,2
12,2	101,2	59,6	104,2	140,6	108,2	283,3	114,2
26,4	102,2	78,3	105,2	185,9	110,2	335,1	116,1

Salpetersaures Natron.

pC.	t′	pC.	t′	pC.	t′	pC.	t′
0	100°,3	57,6	106°,3	120,3	112°,3	188,6	118°,3
18,7	102,3	77,9	108,3	142,4	114,3	212,6	120,3
37,9	104,3	98,8	110,3	165,2	116,3	224,8	121,3

Krystallisirtes salpetersaures Ammoniak.

pC.	t′	pC.	t′	pC.	t′	pC.	t.
0	100°	114,9	110°	254,0	124°	1081,5	148°
10	101	142,4	112	440,2	128	1273,0	152
20,5	102	172,0	114	537,3	132	1504,0	156
42,4	104	204,4	116	645,0	136	1775,0	160
65,4	106	238,8	118	770,5	140	2084,0	164
89,4	108	275,3	120	915,5	144	unendl.	180

1 In dem Zustande, wo es alles Wasser verloren hat, bis auf das, was es behalten mufs, um nicht pyrophosphorsaures Natron zu werden.

Digitized by Google

Salmiak.

pC.	t'	pC.	t'	pC.	t'	pC.	t'
0	100°	19,7	103°	35,7	106°	73,3	112°
7,8	101	25,2	104	47,3	108	88,1	114
13,9	102	30,5	105	59,9	110	88,9	114,2

Marx[1] fand, dafs bei 340 Lin. Barometerhöhe eine Lösung von salpetersaurem Natron, in Wasser von 16°,8 C. gesättigt, bei 101° C.; in Wasser von 56°,2 gesättigt bei 102°,2 und in siedendem gesättigt bei 121° siedete; gesättigte Kochsalzlösung erforderte 107°,4, eine bei 15° gesättigte Salpetersolution 101°,4 und eine bei 100° gesättigte 112° C. zum Sieden. Hierbei scheint indefs der Einfluſs des 3 Lin. über dem Mittel betragenden Barometerstandes nicht berücksichtigt worden zu seyn.

Der Ueberblick der hier mitgetheilten Gröſsen führt im Ganzen zu dem Resultate, dafs durch eine verhältnifsmäfsig beträchtliche Quantität Salz die Temperatur nicht eben bedeutend hinaufgerückt wird. Uebrigens sind diese Quantitäten bei den verschiedenen Salzen sehr ungleich und liegen z. B. nach Legrand für eine Temperaturerhöhung von 1° C. zwischen dem Maximum von 26,9 Procent beim neutralen weinsauren Kali und dem Minimum von 7,7 Procent beim Chlornatrium. Es stimmt dieses mit einer andern Erscheinung überein, nämlich dafs der Siedepunct des absoluten Alkohols durch eine nicht bedeutend grofse Menge beigemischten Wassers nach den Erfahrungen von Tralles[2] nur unmerklich erhöht wird.

522) Die mit der gröſseren Sättigung steigende Hitze des Siedepunctes der Salzsolutionen war seit langer Zeit bekannt; weit weniger scheint dieses mit einer andern Erfahrung der Fall gewesen zu seyn, wonach die Hitze des aus ihnen aufsteigenden Dampfes der des reinen Wasserdampfes vollkommen gleich ist. Rudberg[3] war wohl ohne Zweifel der Erste, welcher diesen wichtigen Satz aufstellte und durch entscheidende Ver-

1 Schweigger's Journ. LVII. 402.

2 G. XXXVIII. 365.

3 Poggendorff's Ann. XXXIV. 257. Faraday behauptete schon früher, der aus Salzsolutionen aufsteigende Dampf habe nur 100° C. Wärme, s. Ann. de Chim. et Phys. T. XX. p. 385, allein man hielt dieses nach der herrschenden Ansicht für irrig.

suche genügend begründete, denn im Allgemeinen scheint man sich mit der Voraussetzung begnügt zu haben, dafs der aus einer Flüssigkeit aufsteigende Dampf mit dieser eine gleiche Temperatur habe, was auch aus den von ihm angeführten Aeufserungen der bedeutendsten Physiker hervorgeht. Wenn Biot[1] sagt, dafs bei gleicher Wärme die Elasticität der Dämpfe von Salzsolutionen geringer sey, als die der reinen Wasserdämpfe, so soll dieses heifsen, dafs z. B. bei der Siedehitze die Dämpfe des reinen Wassers den atmosphärischen Luftdruck überwinden, was aber die der Solutionen nicht vermögen, da diese dann noch nicht sieden. Gay-Lussac[2] meint, die Temperatur der Dämpfe sey die der obersten Lage der Flüssigkeiten, und Pouillet[3] scheint seines tiefen Eindringens in die Wärmephänomene ungeachtet über dieses Verhalten des Dampfes mit sich selbst nicht im Reinen gewesen zu seyn. Rudberg bediente sich zu seinen Versuchen eines gleichen Apparates, als wovon er zur Auffindung des Siedepunctes der Thermometer Gebrauch machte[4] und welcher hierzu ohne Widerrede vollkommen geeignet ist, verglich die unter ungleichem Luftdrucke erzeugten Dämpfe von reinem Wasser mit dem von mehr oder weniger gesättigten Lösungen des salpetersauren Kalkes, des Salpeters, des kohlensauren Kali's und des salzsauren Kalkes, reducirte die gemessenen Temperaturen auf einen gleichen Barometerstand von 0,76 Meter bei 0° Temperatur, und gelangte dadurch zur Begründung von folgendem wichtigen Satze: *der Dampf, welcher aus einer siedenden Salzlösung aufsteigt, hat durchaus dieselbe Temperatur, als der unter gleichem Luftdrucke aus reinem siedenden Wasser*

1 Traité cet. T. I. p. 285.

2 Leçons de Physique. T. I. p. 416. Ann. de Chim. et Phys. T. XLIX. p. 394.

3 Élémens de Physique cet. 2me éd. T. I. p. 360; die Stelle steht auch in der 1sten Aufl. T. I. p. 356. „Ainsi dans la dissolution de sel ordinaire, par exemple, la vapeur qui se forme pendant l'ébullition, est à la température de 109° C. et sous la pression de 0m,76; c'est-à-dire que sa tension n'est pas au Maximum, ou plutôt sa tension est un maximum dependant de son contact avec la dissolution et moindre que le maximum absolu." In der 3ten Auflage fehlt diese Stelle, und statt dessen wird gesagt, dafs der Dampf der Solutionen reiner Wasserdampf und von diesem nicht verschieden sey.

4 S. Art. *Thermometer*. Bd. IX. S. 898. Fig. 86.

Digitized by Google

entwickelte Dampf, um wie viele Grade die Temperatur der Lösung vermöge der Menge und Natur des Salzes auch höher seyn möge. Eine weitere Untersuchung, welche RUDBERG hieran knüpft und durch eine neue Versuchsreihe zu begründen verspricht, läfst sich wohl aus theoretischen Gründen als ausgemacht betrachten. Der bei gleicher Temperatur und unter gleichem Luftdrucke aus nicht siedenden Salzsolutionen aufsteigende Dampf ist kälter und weniger elastisch, als der von reinem Wasser gebildete. Dieses geht aus der einfachen Betrachtung hervor, dafs zwar das reine siedende Wasser eine nahe gleiche Temperatur hat, als der aus ihm gebildete Dampf, die Salzsolution dagegen bedeutend heifser ist, gleichen Luftdruck vorausgesetzt. Wenn daher beim Sieden der Dampf aus beiden Flüssigkeiten gleiche Temperatur und Elasticität hat, die Wärme der Solution aber nach dem Grade der Sättigung bedeutend höher ist, so müssen die aus beiden gebildeten Dämpfe von ungleicher Temperatur und folglich auch Elasticität seyn, sobald die Wärme beider gleich ist.

523) Steht die Erfahrung hierüber einmal fest, so ist die nächste Aufgabe, dieses allerdings etwas auffallende Verhalten mit bekannten Naturgesetzen in Einklang zu bringen; denn es mufs auffallend seyn, dafs der Dampf der Solutionen eine geringere Temperatur hat, als jene selbst, aus denen er aufsteigt, und von denen er daher eine mit ihnen gleiche Wärme annehmen sollte, wie dieses beim reinen Wasser der Fall ist. Es läfst sich zuvörderst wohl auf keine Weise annehmen, dafs der Dampf der Salzsolutionen, so lange er sich in diesen Flüssigkeiten befindet und während er in ihnen aufsteigt, weniger warm seyn sollte, als diese selbst, auch müfste man dieses an einem Thermometer wahrnehmen, wenn dieses in eine mehrere Grade über 100° C. heifse siedende Flüssigkeit getaucht von einer aufsteigenden grofsen Dampfblase momentan ganz umhüllt würde. Der Dampf hat also in der Solution selbst die dieser eigenthümliche Wärme, verliert diese aber augenblicklich, sobald er die Flüssigkeit verläfst, und nimmt diejenige an, welche dem jedesmaligen Luftdrucke zugehört. Eine solche augenblicklich eintretende Abnahme hat nichts Naturwidriges und zeigt sich auch in der allgemein statt findenden Niederschlagung eines Theils des aus den siedenden Flüssigkeiten aufsteigenden Dampfes, welcher in Dunst verwandelt aufzusteigen pflegt. Ist

Digitized by Google

einmal erwiesen, dafs der aus Solutionen gebildete Dampf reiner Wasserdampf ist, so mufs er auch ganz die diesem zukommende Elasticität und Dichtigkeit haben, welche beide bei gleichem atmosphärischen Drucke lediglich durch die Wärme bedingt werden, und bei der durch gleichen Druck bedingten gleichen Elasticität mufs daher auch die Temperatur des Dampfes aus Salzsolutionen der des reinen Wasserdampfes gleich seyn. Wäre der erstere wärmer, so wäre er auch elastischer; er würde den äufseren Druck überwinden, sich mehr expandiren und dadurch bis auf die normale Temperatur herabsinken. Die Frage kommt also darauf zurück, wie es zugehe, dafs der in Salzsolutionen gebildete Wasserdampf in der Flüssigkeit nicht früher aufsteigt, oder dafs diese letztere nicht siedet, bis sie eine ihrer Concentrirung proportionale höhere Temperatur angenommen hat. Prechtl[1] bemüht sich zu zeigen, dafs das durch Rudberg nachgewiesene Verhalten der Dämpfe des Wassers und der Salzsolutionen aus der bis dahin bekannten Theorie der Dampfbildung folge, und auch mit dem von Dalton aufgestellten *Gesetze*[2] übereinstimme, wonach für gleiche Temperaturen über oder unter dem Siedepuncte den Dämpfen aller Flüssigkeiten gleiche Elasticitäten zugehören, Poggendorff[3] dagegen bestreitet dieses. Allerdings ist das durch Rudberg aufgefundene Verhalten der Dämpfe aus den angegebenen Gründen mit der Theorie übereinstimmend, sobald man einmal scharf ins Auge fafst, dafs Elasticität und Dichtigkeit des Wasserdampfes ausschliefslich durch die Temperatur bedingt werden, der Dampf der Salzsolutionen aber reiner Wasserdampf ist; allein ebenso unbestreitbar steht fest, dafs man vorher anderer Meinung war, und die Thatsache erst durch Rudberg aufgefunden wurde, bevor man sie mit der Theorie der Dämpfe im Einklang erkannte. Sehr richtig bemerkt Prechtl, dafs die

1 Poggendorff's Ann. XXV. 119. 620.

2 Vergl. *Dampf.* Bd. II. S. 354. Prechtl ist geneigt, die Gültigkeit dieses Gesetzes im Allgemeinen anzunehmen, und zeigt diese in der Anwendung auf die Dämpfe des Schwefeläthers; allein bei einigen Flüssigkeiten zeigt sich dasselbe allerdings anwendbar, bei andern dagegen nicht. Gegen die Gültigkeit dieses Gesetzes erklärt sich aufserdem Marx in Schweigger's Journ. LXII. 486 und Avogadro in Poggendorff's Ann. XXVII. 76.

3 S. Anmerkungen zu den angegebnen Stellen.

Digitized by Google

Dämpfe von Alkohol, Terpentinspiritus u. s. w. gleiche Temperatur mit den Flüssigkeiten haben, aus denen sie gebildet werden, dafs sie aber zugleich nach der Condensation wieder zu diesen Flüssigkeiten werden, statt dafs die Dämpfe der Salzsolutionen nicht diese, sondern reines Wasser geben und sich daher auch nur wie Wasserdämpfe verhalten können.

So viel mir bekannt, ist noch keine Erklärung dieses erst neuerdings näher untersuchten Verhaltens gegeben worden, und es wird daher erlaubt seyn, auf einige Puncte aufmerksam zu machen, die hierbei in Betrachtung kommen. Nicht unbeachtet darf der Umstand bleiben, dafs alle im Wasser nicht auflösliche Körper in kleineren oder gröfseren Massen das Sieden des Wassers erleichtern (§. 519). Alle diese Substanzen zeigen die Eigenthümlichkeit, dafs sie das an ihnen hängende und selbst das in ihre Poren eingedrungene Wasser mehr oder minder leicht verdunsten lassen, d. h. die äufsere einwirkende Wärme verbindet sich damit, verwandelt es in Dampf und entzieht es ihnen auf diese Weise. Ganz diesem entgegengesetzt ist das Verhalten der Salze, zwar der einen mehr als der andern, im Ganzen aber haben sie alle, sofern sie im Wasser auflöslich sind, eine stärkere Anziehung zu diesem, als die nicht auflöslichen Körper; sie ziehen den Wasserdampf aus der Luft bei mittlerer Feuchtigkeit an, statt dafs die unauflöslichen Körper ihn abgeben, und zwar oft mit solcher Gewalt, dafs sie dadurch zerfliefsen. Wird dann ihren Lösungen im Wasser Wärme zugeführt, so ist die der Siedehitze des Wassers zugehörige Menge derselben, die wir durch T bezeichnen wollen, erforderlich, um die Verwandlung in Dampf zu bewirken, aufserdem mufs aber noch eine gewisse Quantität Wärme, welche t heifsen möge, hinzukommen, um die Verwandtschaft des Wassers zu ihnen aufzuheben und dieses von ihnen loszureifsen, so dafs ihr Siedepunct $T+t$ seyn mufs. Der Werth von T ist durch den Barometerstand bedingt, die Gröfse t dagegen hängt von der Beschaffenheit des Salzes und der Quantität ab, in welcher es dem Wasser zugesetzt ist, vollständige Lösung desselben vorausgesetzt.

524) In sehr nahem Zusammenhange hiermit steht eine andere Aufgabe, nämlich über die Siedehitze gemischter Flüssigkeiten und die Temperatur des aus ihnen beim Sieden aufsteigenden Dampfes. Die Beantwortung dieser Frage ist mit einer

Digitized by Google

grofsen Menge meistens unüberwindlicher Schwierigkeiten verbunden, worin wohl der Grund liegen mag, dafs hierfür bisher so wenig geschehen ist. Von den zwei vereinten Flüssigkeiten[1] siedet stets die eine leichter als die andere, und obgleich die gebildeten Dämpfe in der Regel aus beiden zusammengesetzt sind, so behalten sie doch das quantitative Mischungsverhältnifs der Flüssigkeit nicht auf die Dauer, sondern von der einen verdampft mehr, als von der andern, und die Beschaffenheit der siedenden Flüssigkeit ändert sich daher in jedem Augenblicke; die Resultate werden hierdurch verschieden, und ohne sehr zusammengesetzte Messungen kann man nicht wissen, welchen Mischungsverhältnissen sie zugehören. Wir müssen uns also in Beziehung auf diese Aufgabe mit den wenigen bis jetzt bekannt gewordenen Thatsachen begnügen.

Befinden sich zwei Gasarten in einem begrenzten Raume vereint, so ist ihre Elasticität der Summe der Elasticitäten beider gleich. Eben dieses findet statt, wenn eine Gasart mit Dampf vereint wird, namentlich ist es der Fall bei den Verbindungen von Luft und Wasserdampf[2], und so läfst sich schon der Analogie nach schliefsen, dafs sich bei gemischten Dämpfen das nämliche Verhalten zeigen werde. Aus meinen Versuchen über die Vereinigung verschiedener Dämpfe[3] geht indefs hervor, dafs, wenn zwei Arten Dampf von den Spannungen p und p′ in einem abgeschlossenen Raume vereinigt werden, ihre gemeinschaftliche Spannung nicht $= p + p'$, sondern um eine unbedeutende Kleinigkeit geringer sey. Das Gegentheil fand Gay-Lussac[4] rücksichtlich der vereinten Quantitäten; denn da bei 100° C. und 0,76 Meter Luftdruck 1 Gramm Wasser 1,696 Liter Dampf giebt, eine gleiche Menge absoluter Alkohol aber 0,659 Liter, so mufsten beide vereint $\frac{1{,}696 + 0{,}659}{2} = 1{,}178$ Liter für 1 Gramm der Mischung beider geben, wogegen die Messung 1,1815 zeigte. Wurden 1 Th. Wasser und 2 Th. absoluter Alkohol gemischt, so mufste 1 Gramm der Mischung

1 Die Erscheinungen, welche mehrere vereinte Flüssigkeiten darbieten, sind bis jetzt noch gar nicht eigentlich untersucht worden.

2 Vergl. Art. *Gas.* Bd. IV. S. 1034.

3 Physikalische Abhandl. Giefs. 1816.

4 Ann. de Chim. T. XCV. p. 314. Biot traité. T. I. p. 298.

Digitized by Google

$\frac{1,696 + 1,318}{3} = 1,005$ Liter Dampf geben, der Versuch zeigte aber 1,0056 Liter. Welches von diesen Resultaten das richtige sey und ob nicht vielmehr die Wahrheit zwischen beiden Fehlern in der Mitte liege, läfst sich ohne neue Versuche nicht entscheiden. Der Analogie nach, sofern fast ohne anderweitig bedingte seltene Ausnahmen alle vereinte Körper sich durch gegenseitige Anziehung verdichten, ist auf jeden Fall nicht wahrscheinlich, dafs eine Vergröfserung des Volumens durch Vereinigung von Dämpfen eintreten sollte, und wir können also mit genügender Annäherung annehmen, dafs die Elasticität gemischter Dämpfe im unveränderten Raume höchstens der Summe ihrer beiderseitigen Elasticitäten gleich sey. Hiermit vereinbar ist ein anderes Resultat, welches uns der eigentlichen vorliegenden Aufgabe näher bringt. Befindet sich im Torricelli'schen Vacuum über dem Quecksilber eine leichter siedende Flüssigkeit, ist also der leere Raum mit dem der statt findenden Temperatur proportional dichten Dampfe erfüllt, und läfst man durch das Quecksilber eine schwerer siedende, mit der leichtern mischbare Flüssigkeit aufsteigen, so vermindert sich der früher erfüllte Raum. Die Ursache hiervon liegt nicht fern; die zu der leichter siedenden Flüssigkeit hinzutretende schwerer siedende Flüssigkeit verändert den früher tiefer liegenden Siedepunct, rückt ihn höher hinauf und vermindert dadurch die Elasticität des bereits gebildeten Dampfes. Eben dieser Erfolg tritt ein, wenn das Torricelli'sche Vacuum mit Wasserdampf erfüllt ist und zu dem nicht verdampften Antheile Wasser ein auflösliches Salz oder eine Salzsolution gebracht wird.

525) Eben so einfach und genau hiermit übereinstimmend sind die Erscheinungen, welche sich beim Sieden gemischter Flüssigkeiten zeigen. Gay-Lussac[1] äufsert sich hierüber der allgemeinen Ansicht gemäfs, indem er sagt: der Siedepunct eines Gemenges zweier flüchtigen Flüssigkeiten, welche keine chemische Einwirkung auf einander äufsern, kann variiren, ist aber im Allgemeinen eingeschlossen zwischen zwei Grenzen, nämlich zwischen dem Siedepuncte der flüchtigsten Flüssigkeit und der Temperatur, bei welcher die Summe der Spannkräfte der Dämpfe

1 Ann. de Chim. et Phys. T. XLIX. p. 593. Poggendorff's Ann. XXV. 498.

Digitized by Google

beider Flüssigkeiten gleich ist dem Druck der Atmosphäre. Man kann dieses nicht wohl anders verstehn, als dafs die Temperatur des Siedepunctes der flüchtigsten Substanz die unterste Grenze bilde, also das Sieden bei einer Temperatur statt finde, als wenn diese allein vorhanden wäre, von hier an aber nach dem quantitativen Verhältnisse und der Beschaffenheit der beigemischten Flüssigkeit stets höher hinaufrücke. Der Zusatz, dafs die Flüssigkeiten keine chemische Wirkung auf einander ausüben sollen, darf nicht unbeachtet bleiben; es ist aber eine nicht leichte Aufgabe, zu entscheiden, ob bei solchen Flüssigkeiten, die sich sehr innig mit einander verbinden, z. B. beim Weingeist und Wasser, überall keine chemische Einwirkung statt finde, die übrigens dann in ihren Folgen sich zeigen müfste, wenn die Beschaffenheit beider vereinter Flüssigkeiten eine wesentliche Veränderung erleidet. Ist die ausgesprochene Ansicht richtig, dafs hiernach die niedrigste Temperatur oder die unterste Grenze des Siedens diejenige sey, bei welcher die flüchtigste Substanz siedet, wie dieses namentlich bei einem Gemisch aus Alkohol und Wasser der Fall ist, dessen Siedehitze von der des absoluten Alkohols bis zu der des reinen Wassers hinaufrückt, so können die durch Liebig[1] gemachten Erfahrungen nicht anders, als für Anomalieen gelten. Er fand nämlich, dafs das Oel, welches aus einer Verbindung gleicher Volumina von Chlor und ölbildendem Gase entsteht, für sich bei 82°,4 C. siedet, mit Wasser vereint aber nie eine höhere Temperatur als 75°,6 erreicht, und ebenso siedet Chlorkohlenstoff für sich bei 60°,8, mit Wasser gemischt aber bei 57°,3. Dieses abweichende Verhalten verdient eine nähere Untersuchung, und namentlich müfste erforscht werden, von welcher Beschaffenheit die aus den gebildeten Dämpfen niedergeschlagene Flüssigkeit seyn mag[2].

---

1 Poggendorff's Ann. XXIV. 277.

2 Es verdient bemerkt zu werden, dafs Gay-Lussac a. a. O. dieses Resultat mit dem von ihm aufgestellten Gesetze übereinstimmend findet. Vermuthlich geht er davon aus, dafs die Summe der Spannkräfte des Dampfes von Chlorkohlenstoff und von Wasser, beide bei 57°,3, der Spannung der Luft unter 0,76 Meter Druck gleich seyn und daher das Sieden erfolgen könne; allein dann müfste auch der Siedepunct des gemischten Alkohols unter dem des reinen Alkohols und der der verdünnten Schwefelsäure unter dem des reinen Wassers liegen.

Digitized by Google

526) Eine in diesem wenig bearbeiteten Felde sehr schätzbare Untersuchung hat Magnus[1] mitgetheilt. Zuerst erwähnt er das eben aufgestellte Gesetz von Gay-Lussac, versteht es aber so, dafs der niedrigste Kochpunct gemischter Flüssigkeiten derjenige seyn soll, welcher durch die Summe der Elasticitäten des Dampfes beider gegeben wird, der höchste aber derjenige, welcher der flüchtigsten unter ihnen zugehört, seine Versuche aber ergaben, wie leicht begreiflich, das Gegentheil. Die befolgte Methode wird nicht im Einzelnen beschrieben; ist es aber der Zweck, durch Versuche dieser Art völlig scharfe Resultate zu erhalten, so wird ein solcher Apparat erfordert, als dessen sich Rudberg (§. 522) bediente, und es würde zugleich zweckmäfsig seyn, denselben auf eine solche Weise abzuändern, dafs das Thermometer abwechselnd dem Dampfe ausgesetzt und in die Flüssigkeit selbst herabgelassen werden könnte. Auf jeden Fall mufs der Dampf, namentlich der von leicht siedenden Flüssigkeiten, zusammengehalten und gegen äufsere Abkühlung geschützt werden, wenn man seine Temperatur genau messen will. Bei Mischungen von Wasser mit flüchtigen Oelen und Schwefelkohlenstoff war die Temperatur des Siedepunctes stets etwas höher, als die Wärme der am leichtesten siedenden Flüssigkeit, und blieb ungeändert, so lange noch ein Theil der letztern vorhanden war. Die Temperatur des Dampfes zeigte sich stets etwas niedriger, als die der siedenden Flüssigkeit, und blieb gleichfalls unverändert, so lange die eben angegebene Bedingung noch statt fand. Eine Mischung aus frisch rectificirtem Terpentinspiritus und Wasser siedete unter 0,7496 Met. Luftdruck bei 102° C., der Dampf zeigte aber nur 94°,5; Schwefelkohlenstoff und Wasser siedete unter 0,7522 Meter Luftdruck bei 47° C. und der Dampf zeigte 43°,5. Magnus argumentirt ganz richtig, aber der Ansicht Gay-Lussac's nach seiner Deutung derselben zuwider, dafs das Sieden nicht früher eintreten könne, als bis die Dämpfe des flüchtigsten Antheils die erforderliche Spannung erhalten hätten, um den Luftdruck zu überwinden. Bildet die flüchtigste Substanz die unterste Schicht, so kommt der Druck der Wasserschicht noch hinzu, welcher aufser dem Luftdrucke überwunden werden mufs, und die Temperatur des Siedens war auch bei den genannten Ver-

1 Poggendorff's Ann. XXXVIII. 481.

Digitized by Google

suchen ungefähr diejenige, welche dieser Summe zugehörte. Die obere Schicht mufs nothwendig die Temperatur der unteren erhalten haben, weil sonst die aus der letzteren aufsteigenden Dampfblasen abgekühlt werden müfsten und nicht aufsteigen könnten, weswegen die Mischung im Ganzen nahe genau die dem Siedepuncte der flüchtigern zugehörige Temperatur annimmt. Steigen die Dampfblasen durch die obere Flüssigkeit, so nehmen sie von dieser solchen Dampf auf, welcher eine ihrer Temperatur angemessene Spannung hat, und es tritt also das oben (§. 524) angegebene Verhalten gemischter Dämpfe ein, was sich in den Versuchen von Magnus auch dadurch zeigte, dafs aus dem aufsteigenden Dampfe Schwefelkohlenstoff und Wasser niedergeschlagen wurde, so lange noch Schwefelkohlenstoff vorhanden war; nach dem Verschwinden des letzteren hörte aber das Sieden auf, die Wärme der Flüssigkeit stieg, aber es ging kein Destillat mehr über. Nach der richtigen, nicht immer anerkannten, Theorie war die Wärme der oberen Schicht stets etwas höher, als die Temperatur des Siedepunctes der unteren flüchtigeren Schicht, selbst als eine sehr dünne Lage Schwefelkohlenstoff sich unter einer drei Zoll hohen Wasserschicht befand. Bildet die leichter siedende Flüssigkeit die obere Schicht, so siedet sie, als wäre sie unabhängig von der unteren; doch giebt es solche, sich nicht mischende Flüssigkeiten sehr wenige, und die Versuche konnten daher nur mit Quecksilber und Wasser oder Oelen oder mit Wasser und Caoutchoucine angestellt werden, welche letztere, wie für sich allein, ihren Kochpunct stets änderte.

Sind die vereinten Flüssigkeiten mit einander mischbar, so ändert sich der Siedepunct stets, und die erzeugten Dämpfe haben ein anderes Mischungsverhältnifs, als die Flüssigkeiten; doch kann auch letzteres von der Art seyn, dafs beide einander gleich sind. Magnus glaubt daher, dafs die Mischung nicht als ein neu entstandenes homogenes Ganzes zu betrachten sey, weil sonst die niedergeschlagenen Dämpfe dasselbe wiedergeben müfsten, sondern dafs beide eine gegenseitige Anziehung auf einander ausüben, in deren Folge die flüchtigere verhindert wird, schon durch diejenige Wärme zum Sieden gebracht zu werden, bei welcher sie für sich allein siedet. Dafs eine solche mehr oder minder starke Anziehung existire und auf die Dampfbildung einen Einfluss ausübe, läfst sich nach der Ana-

Digitized by Google

logie mit ähnlichen Erscheinungen und nach bekannten Erfahrungen nicht in Abrede stellen; denn ebenso, wie aufgelöste Salze den Siedepunct des Wassers höher hinaufrücken, ist dieses auch der Fall bei Alkohol durch einen Zusatz von Wasser. Magnus wiederholte auch die früher von Andern angestellten Versuche, gemischte Dämpfe in das Torricelli'sche Vacuum zu bringen. Bei 17°,5 liefs er Schwefeläther durch das Quecksilber in eine Barometerröhre aufsteigen und brachte, nachdem das Maximum der Spannung eingetreten war, etwas Alkohol hinzu, wodurch die Elasticität des Aetherdampfes sich verminderte und durch Vermehrung des Alkohols fast bis zu derjenigen herabging, welche den Dämpfen des letzteren bei der gegebenen Temperatur zugehört. Dieselben Erscheinungen zeigten sich, wenn statt des Alkohols Terpentinspiritus und statt des Aethers Schwefelkohlenstoff oder Caoutchoucine angewandt wurde. Dabei ist aber erforderlich, dafs von beiden Flüssigkeiten, aufser ihren Dämpfen, noch Theile im tropfbar-flüssigen Zustande vorhanden sind.

527) Ueberblicken wir nochmals das Ganze, so sind die sich darbietenden Phänomene allerdings sehr verwickelt, allein es bieten sich dennoch einige Anhaltpuncte dar, die zur Erleichterung der genaueren Kenntnifs der Sache dienen können. Vor allen Dingen dürfen wir das Verhältnifs der Spannungen der vereinten elastischen Flüssigkeiten und der Räume, die sie einnehmen, nicht unberücksichtigt lassen. Bringt man zur Luft unter atmosphärischem Drucke Wasserdampf in einem verschlossenen Raume, so wird ohne Aenderung der Temperatur die Elasticität des Gemenges um ebenso viel steigen, als das Volumen desselben bei unverändertem äufserem Drucke sich vergröfsern würde. Ist diese Vergröfserung des Volumens eingetreten, so nimmt man gewöhnlich an, die Elasticität der Luft sey um so viel vermindert, als die hinzugekommene des Dampfes betrage, so dafs, wenn letztere p', die gesammte Elasticität aber P genannt wird, die Elasticität der Luft $= P - p' = p$ sey, woraus $p + p' = P$ oder der Satz folgt, dafs der gesammte Druck der Summe der beiden Pressungen gleich sey. Dieses Gesetz wird aber sehr durch die Rücksicht auf den Raum bedingt. Denkt man sich nämlich bei unverändertem Rauminhalte den Wasserdampf weggenommen und durch ein kleines Volumen eines festen Körpers ersetzt, so würde die rückbleibende

Digitized by Google

Luft offenbar dem Drucke der äufseren atmosphärischen widerstehn, und eben dieses würde beim Wasserdampfe statt finden müssen, wenn man den Raum der Luft durch einen festen Körper zu ersetzen vermöchte; beide müssen daher eine der äufseren gleiche Spannung haben. Auf dieses Verhalten gründete Dalton das nach ihm benannte Mischungsgesetz expansibler Flüssigkeiten[1], wobei er jedoch übersah, dafs die vereinten elastischen Flüssigkeiten durch gegenseitige Anziehung ihrer Molecüle überall gleichmäfsig gemischt sind. Soll der Dampf dem äufseren Drucke widerstehn, so mufs er nothwendig die diesem Drucke zugehörige Temperatur haben. Am deutlichsten zeigt sich dieses beim Wasserdampfe, dessen Temperatur bei unverändertem Luftdrucke so constant ist, dafs sie mit absoluter Sicherheit zur Bestimmung des Normalpunctes der Thermometer dienen kann, und es würde dieses sich auf gleiche Weise bei den Dämpfen aller einfachen Flüssigkeiten zeigen, wenn man es der Mühe werth gehalten hätte, gleich genaue Untersuchungen hierüber anzustellen. Da beim Processe des Siedens die Dämpfe frei aufsteigen und dabei den atmosphärischen Druck überwinden sollen, so müssen sie bei ihrem Entstehen nothwendig die dieser Elasticität zugehörige Temperatur haben, letztere mufs aber noch etwas erhöhet werden, weil aufser dem atmosphärischen Luftdrucke noch derjenige überwunden werden mufs, welchen die Flüssigkeitsschicht darbietet. Ist demnach die Siedehitze des Dampfes $= T$, so mufs die der Flüssigkeit $= T + t$ seyn, wie Rudberg[2] genügend auseinandergesetzt hat. Beim Wasser und bei anderen nicht minder flüchtigen Flüssigkeiten ist der Werth von t sehr unbedeutend; denn theils ist das Gewicht der zu hebenden Schicht an sich nur gering, theils folgen die aufsteigenden Dampfblasen einander so schnell, dafs wegen der fortdauernden Bewegungen der Flüssigkeit ihr Druck fast gänzlich verschwindet, weswegen auch die Wärme des Dampfes und die der oberen Flüssigkeitsschichten nicht merklich verschieden sind. Sind Salze im Wasser aufgelöst, so mufs der aufsteigende Dampf, um dem äufseren Luftdrucke zu widerstehn, die Siedehitze des reinen Wasserdampfes haben, eine schätzbare, durch Rudberg fest begründete Erweiterung

1 S. Art. *Atmosphäre*. Bd. I. S. 488.
2 Poggendorff's Ann. XL. 52.

Digitized by Google

unserer Kenntnisse über das Verhalten der Dämpfe; die Temperatur der Auflösung mufs $= T + t + t'$ seyn, worin t' zur Ueberwindung der Kraft gehört, womit die Flüssigkeit durch das Salz angezogen wird, und wenn man $T + t + t' = T'$ setzt, so ist die Temperatur des Dampfes $= T' - (t' + t)$ oder (t als verschwindend klein angenommen) $= T' - t'$. Sind zwei Flüssigkeiten vereint, die sich nicht mit einander vermischen, so bin ich der Ansicht, dafs der Dampf derselben diejenige Hitze haben müsse, welche der Dampf der flüchtigsten unter ihnen erfordert, um dem atmosphärischen Drucke zu widerstehn. Nennen wir die Siedehitze der leichter siedenden Flüssigkeit Θ, so ist die Temperatur des Dampfes $= \Theta - (t + t')$, und da in diesem Falle t' verschwindend klein ist, so wird für den Fall, dafs die flüchtigere Substanz sich oben befindet, also für ein gleichfalls verschwindendes t, die Hitze des Dampfes $= \Theta$ d. h. bis auf eine Kleinigkeit der siedenden Flüssigkeit gleich seyn; für den Fall aber, wenn die leichter siedende Flüssigkeit die untere Schicht bildet, mithin nicht blofs der Druck, sondern auch der Zusammenhang der oberen Schicht überwunden werden mufs, also t einen gröfsern Werth erhält, ist die Siedehitze der Flüssigkeit $= \Theta + t$, die des Dampfes dagegen $= \Theta$. Sind beide Flüssigkeiten mischbar, so müfste die Temperatur des gemischten Dampfes $= \Theta$ seyn, d. h. diejenige, bei welcher der Dampf der flüchtigsten dem atmosphärischen Drucke zu widerstehn vermag, die der siedenden Flüssigkeit aber $= \Theta + t'$, wenn t als unbedeutend vernachlässigt wird. Dabei wäre dann der zugleich mit bestehende Dampf der minder flüchtigen Flüssigkeit in einem gleichen Zustande befindlich zu betrachten, als der mit atmosphärischer Luft verbundene Wasserdampf, d. h. könnte man den von ihm eingenommenen Raum durch einen indifferenten festen Körper ausfüllen, so würde der Dampf der leichter siedenden Flüssigkeit für sich allein dem atmosphärischen Drucke widerstehen müssen. Hierbei wächst die Gröfse t' mit der verhältnifsmäfsig grofsen vorhandenen Menge der schwerer siedenden Flüssigkeit; denn es ist ein bekanntes Naturgesetz, dafs gröfsere Massen gegen verhältnifsmäfsig kleinere eine stärkere Anziehung ausüben. So verbreitet sich ein einziger Tropfen Oel über eine grofse Wasserfläche, die letzten Antheile Wasser sind nur mit grofser Mühe vom Quecksilber zu trennen u. s. w. Aus dieser Ursache wird erklärlich, warum nach

Digitized by Google

Tralles (§. 521) ein kleiner Zusatz von Wasser den Siedepunct des Alkohols nur wenig erhöht, bei vorhandner gröfserer Menge steigt derselbe aber allmälig bis zu dem, welcher dem reinen Wasser zukommt. Hiernach kann der Siedepunct vereinter Flüssigkeiten nie tiefer liegen, als der, welcher der flüchtigsten angehört, und die von Liebig beobachteten Erscheinungen sind also ganz eigentliche Anomalieen, deren Erklärungsgrund erst gesucht werden mufs, wenn wir nicht annehmen wollen, dafs eben durch die Einwirkung der Wärme eine neue, leichter siedende Flüssigkeit gebildet wird. Läfst man endlich zu dem im Torricelli'schen Vacuum befindlichen Dampfe, welcher sich noch über seiner Flüssigkeit befindet, eine andere, mit letzterer mischbare Flüssigkeit aufsteigen, so bildet sich ein gemischter Dampf, dessen Elasticität einer Temperatur der Füssigkeit $= \Theta + t'$ zugehört. Hatte der einfache Dampf vorher diejenige Elasticität, welche der Temperatur Θ' zugehörte, so erlangt er jetzt eine der Temperatur $\Theta' - t'$ zugehörige; er mufs daher minder elastisch werden, also der von ihm eingenommene Raum sich vermindern. Die meisten dieser Sätze stimmen mit bekannten Erfahrungen überein, andere aber, namentlich die Temperaturen der Dämpfe gemischter Flüssigkeiten betreffend, verdienen erst durch genaue Versuche näher geprüft zu werden.

528) Es war bereits oben (§. 521) von dem *heftigen Stofsen* die Rede, welches Salzsolutionen vor und nach dem angefangenen Sieden zeigen und man durch hineingeworfene Stücke Metall zu beseitigen pflegt. Die Sache ist allgemein bekannt, ich selbst habe die Erscheinung oft wahrgenommen, aber nur dann, wenn das Sieden noch nicht begonnen hatte und noch etwas unaufgelöstes Salz vorhanden war; nach eingetretenem heftigen und anhaltenden Sieden fand dasselbe nicht mehr statt, war aber in einem Falle einst so stark, dafs ein auf einer Metallplatte stehendes Medicinglas hoch in die Höhe geschleudert wurde und zerbrach. Gay-Lussac[1] war wohl der Erste, welcher in neuerer Zeit die Aufmerksamkeit der Physiker auf diese Detonation der Dämpfe (*Soubresot*) lenkte und eine Erklärung davon gab. Das Phänomen zeigt sich nach seiner Erfahrung dann, wenn die ruhigen Flüssigkeiten ohne aufsteigende

1 Ann. de Chim. et Phys. 1818. Mars.

Digitized by Google

Dampfblasen über ihren Siedepunct erhitzt werden, und namentlich sind die Stöfse bei der Schwefelsäure so heftig, dafs eine Destillation derselben ohne Gefahr, den Apparat zertrümmert zu sehen, nicht bewerkstelligt werden kann. Gay-Lussac fand aber sofort das genügende Mittel auf, diesem Uebel vollständig zu begegnen, denn als er einige Stücke Platindraht hineinwarf, ging die Destillation ruhig von statten. Die Stöfse haben eine auffallende Aehnlichkeit mit den oben (§. 517) erwähnten, von mir beobachteten, die sich an die Erscheinung des sogenannten Simmerns anreihen lassen. Magnus[1] nahm bei seinen erwähnten Versuchen ein diesem ähnliches, wo nicht gleiches, Phänomen wahr, und seine Erfahrung kann als ein schätzbarer Beitrag zur Erklärung desselben dienen. Es zeigte sich häufig dann, wenn die leichter siedende Flüssigkeit die unterste Schicht bildete, und war von solcher Heftigkeit, dafs oft der Versuch unterbrochen werden mufste, um das Zertrümmern des Gefäfses zu verhüten. Er brachte darauf die Kugel eines Thermometers dicht unter die oberste Flüssigkeit, und sah dann das Thermometer vor dem Stofse um mehrere, selbst 3° bis 5°, je sogar 10° C. über den Kochpunkt der unteren Flüssigkeit steigen, bis eine starke Dampfblase heftig die obere Schicht durchbrach und das Thermometer wieder auf den Siedepunct der unteren Flüssigkeit herabsank, worauf es sich so lange erhielt, als die Dämpfe ungehindert aufstiegen. Hiernach glaubt er, dafs die Dampfbildung durch den Zusammenhang der oberen Schichten gehindert wird, selbst wenn die Temperatur weit über den Siedepunct hinausgerückt ist, bis der gebildete Dampf den Zusammenhang gewaltsam durchbricht. Befindet sich in der Flüssigkeit ein Platindraht oder nur ein Eisendraht[2], selbst wenn dieser nicht in die obere Schicht hinaufragt, so findet das Stofsen nicht statt, und wenn auch die obere Schicht aus dickem, ohne Draht nicht zum Sieden zu bringenden Terpentinöl besteht. Man mufs sich indefs hüten, den Draht unmittelbar vor dem Sieden in die Flüssigkeit zu werfen, weil diese sonst mit Heftigkeit aus dem Gefäfse geschleudert wird.

Ob die Ursache dieses Phänomens ohne weitere Modifica-

1 Poggendorff's Ann. XXXVIII. 491.

2 Legrand §. 517 fand Zink und nächstdem Eisen am wirksamsten.

Digitized by Google

tion blofs in dem Zusammenhange der oberen Flüssigkeit liege, dürfte durch die Thatsache zweifelhaft werden, dafs es durch einen blofs von der unteren Schicht umgebenen, in die obere gar nicht hinaufragenden Draht aufgehoben wird, welcher doch unmöglich den Zusammenhang der oberen, ohne sie zu berühren, verringern oder aufheben kann. Noch kommt das Argument hinzu, dafs sich das Stofsen auch bei Salzsolutionen, bei Schwefelsäure und sonstigen Flüssigkeiten zeigt, wo keine zwei über einander gelagerte Schichten vorhanden sind. Allerdings mufs der Zusammenhang der oberen Schichten unterbrochen werden, mögen diese aus einer gleichartigen Flüssigkeit bestehen, wie bei Salzsolutionen, oder aus einer ungleichartigen, wie bei den Versuchen von Magnus, allein das Phänomen ist etwas zusammengesetzter. Die Flüssigkeiten sind, wie Magnus ausdrücklich bemerkt, vor dem Stofsen in vollkommner Ruhe, und es bildet sich plötzlich eine grofse Dampfblase, die den heftigen Stofs erzeugt. Offenbar sind also die Theilchen der Flüssigkeit in festem Zusammenhange und dieser hindert die Bildung des Dampfes, welcher aber, plötzlich in bedeutender Menge sich losreifsend, den Stofs durch Ueberwindung des Widerstandes der oberen Flüssigkeitsschicht erzeugt. Ist ein Metalldraht vorhanden, so nimmt dieser die bestehende Wärme an, und es bilden sich aus den ihn berührenden Theilen der Flüssigkeit allmälig kleine Dampfblasen, welche aufsteigen und den Zusammenhang der oberen Schicht mit Leichtigkeit durchbrechen. Genau erwogen genügt dieses zwar, um die Trennung des Zusammenhanges der oberen Schichten durch die kleineren aufsteigenden Dampfblasen zu erklären und die Möglichkeit nachzuweisen, dafs hierdurch das Stofsen verhütet werde, welches allezeit nur in Folge grofser und plötzlich sich erhebender Dampfblasen eintritt, keineswegs ist aber bisher ein befriedigender Grund angegeben worden, aus welchem die Heftigkeit des Stofsens überhaupt abzuleiten wäre; denn wenn wir uns auch den Zusammenhang der oberen Schichten noch so stark vorstellen, so kann doch das Durchbrechen derselben unmöglich eine solche Wirkung erzeugen, als man in der Heftigkeit der Stöfse gewahrt. Diese Schwierigkeit dürfte aber wegfallen, wenn man sich an die merkwürdigen, durch Clement[1] zuerst beachteten

1 Vergl. Art. *Pneumatik*. Bd. VII. S. 679.

Digitized by Google

Erscheinungen erinnert. So wie hierbei der äufsere Luftdruck selbst Metallplatten mit grofser Heftigkeit gegen die Oeffnung treibt, aus welcher die Luft oder der Dampf fortwährend ausströmt, mufs derselbe auch die Flüssigkeit in den Raum hineinstofsen, aus welchem die grofse Luftblase aufgestiegen ist, und zwar mit noch gröfserer Gewalt, weil der heifse Dampf seine Wärme abgiebt, und daher das Vacuum ungleich stärker wird, als durch die rasche Bewegung der Luft bei jener Erscheinung. Obendrein kommt noch der Umstand hinzu, dafs die Dampfbildung an der Stelle, von wo die Blase aufsteigt, momentan aufhört und die dadurch über den Siedepunct der Flüssigkeit erhitzte Stelle, wie im Leidenfrost'schen Versuche (§. 271), keinen Dampf weiter erzeugt, dagegen den vorhandenen durch höhere Wärme stärker ausdehnt, bis der heftige Stofs die Flüssigkeit mit ihr wieder in Berührung gebracht hat.

529) Dieses Phänomen hängt mit einem andern zusammen, welches hier sofort zur Untersuchung kommen möge. Es ist nämlich eine bekannte Sache, dafs Flüssigkeiten, vorzüglich die flüchtigeren, in einem offenen weiten Gefäfse bei weit niedrigeren Temperaturen sieden, als in engen Glasröhren, am höchsten aber läfst sich die Hitze vor dem Sieden treiben, wenn sie in einer Kugel eingeschlossen sind, an der sich eine enge Thermometerröhre befindet. Dieses eigenthümliche und anscheinend abnorme Verhalten fiel mir vorzüglich auf, als ich bei den Versuchen über die Ausdehnung der tropfbaren Flüssigkeiten[1] die Hitze des Schwefeläthers, welcher in der halbgefüllten Kugel jederzeit bei 35° C. siedete, bei gänzlicher Anfüllung derselben und des gröfsten Theils des Röhrchens bis 40°, ja sogar einmal bis 50° C. steigerte, worauf dann aber, ohne vorausgegangenes Aufwallen oder eigentlich sogenanntes Sieden, die gesammte Masse in einem fontainenartigen Strahle aus dem Apparate geschleudert wurde. Bei rectificirtem Steinöl zeigte sich die nämliche Erscheinung, denn auch dieser liefs sich bis 100° C. erhitzen, ungeachtet sein Siedepunct bei 85°,5 liegt, und ebenso liefs sich der Schwefelkohlenstoff, dessen Siedepunct bei 46°,6 C. liegt, bis 65° erhitzen[2]. Aehnliche Erscheinungen sind

1 Mém. prés. à l'Acad. de Petersb. T. I. p. 342.

2 Sur la dilatation de l'Alcool absolu cet. ibid.

Digitized by Google

so oft beiläufig beobachtet worden, dafs ich es für überflüssig halte, mehrere Beispiele anzuführen; zur Erzeugung derselben dienen aber verschiedene vereinte Ursachen. Die wesentlichste unter diesen ist die Adhäsion des dünnen Flüssigkeitscylinders im engen Röhrchen an den Wandungen des Glases, welche bekanntlich stärker ist, als die Adhäsion der Theilchen der Flüssigkeit unter einander; die Masse der Flüssigkeit in diesem engen Cylinder ist verschwindend klein gegen die anziehende Oberfläche. Aufserdem aber befindet sich die Flüssigkeit in völliger Ruhe, ein einzelnes Bläschen kann die Theilchen derselben nicht verdrängen und sich einen Weg zum Aufsteigen bahnen, findet überhaupt keinen Raum, sich zur ursprünglichen Bildung auszudehnen, weswegen auch das Sieden mit einem Heraustreiben der gesammten Flüssigkeit beginnt. Es kommt indefs noch diejenige Ursache hinzu, woraus so eben das Stofsen der Salzlösungen und gemischten Flüssigkeiten erklärt wurde, nämlich die Adhäsion der Dampftheilchen an die Theilchen der Flüssigkeit selbst, welche bewirkt, dafs die Wärme bedeutend gesteigert werden mufs, um dieses Hindernifs zu überwinden. In dieser Hinsicht ist dieses Verhalten dem hinlänglich bekannten analog, wonach das Wasser viele Grade unter seinen Gefrierpunct erkalten kann, ohne dafs die ersten Eiskrystalle erzeugt werden. Sehr nahe liegt endlich der Druck der Flüssigkeitssäule, welche sich im Röhrchen befindet; allein da die Höhe derselben nur etwa 6 bis 10 Zoll betrug, namentlich der Schwefeläther aber nur ein geringes specifisches Gewicht hat, so dürfte die allerdings statt findende Mitwirkung dieser Ursache nicht hoch anzuschlagen seyn.

530) Die wesentlichste Bedingung der Temperatur des Siedepunctes aller Flüssigkeiten ist der jederzeitige Luftdruck oder der Druck, welchen jeder auf die Oberfläche der erwärmten Flüssigkeit drückende Körper ausübt, weswegen man bei der Angabe der Temperatur des Siedens jederzeit diesen statt findenden Druck und, da derselbe in der Regel durch die atmosphärische Luft ausgeübt, dieser aber durch das Barometer gemessen wird, den gleichzeitigen Barometerstand anzugeben pflegt. Da die Siedehitze des reinen Wassers den einen Normalpunct der Thermometerscalen abgiebt, so ist die Hauptsache dieser Aufgabe, namentlich wie man für Wasser einen constanten Siedepunct erhält und wie derselbe nach den verschiedenen Barometerhöhen

Digitized by Google

variirt, bereits mitgetheilt worden[1], und da man indirect aus der Temperatur des siedenden Wassers auf den zugehörigen Barometerstand zu schliefsen vermag, mithin das Thermometer statt des Barometers zu Höhenmessungen anzuwenden vorgeschlagen hat, so mufste die Sache auch in dieser Beziehung erörtert werden[2]; hier kann also nur von der Aufgabe im Allgemeinen die Rede seyn. Es bedarf dabei zugleich keiner Erörterung des Zusammenhanges, in welchem der Druck auf die Flüssigkeit mit der Temperatur ihres Siedens steht, denn dieser geht aus dem bereits angegebenen Wesen des letzteren von selbst hervor.

Der Erste, welcher wahrnahm, dafs Wasser und Weingeist in luftleeren Gefäfsen bei weit geringerer Hitze sieden, als in lufterfüllten, war wohl Papinus[3], dessen Untersuchungen über die Dämpfe diesen zugleich viel mit der Luftpumpe experimentirenden Physiker nothwendig zu Wahrnehmungen dieser Art führen mufsten. Derselbe verfertigte auch die ersten Wasserhämmer, aus einer blofsen luftleeren, mit etwas Wasser gefüllten Glasröhre bestehend, in welcher dann diese Flüssigkeit eine geraume Zeit über einer Lichtflamme siedete, ohne dafs ihre Wärme einen bedeutenden Grad erreichte. Hierdurch aufmerksam gemacht wiederholte Huyghens[4] die Versuche und fand die Sache bestätigt. Franklin[5] aber erfand die nach ihm benannte *Franklin'sche Röhre*, eine Glasröhre mit einer mäfsig grofsen Kugel an jedem Ende, worin sich eine Mischung aus Wasser und Alkohol befand, die in der einen Kugel lebhaft siedete, wenn man die andre durch die Hand erwärmte. An diese Untersuchungen, die theilweise zur Ergötzung dienten, schlossen sich diejenigen anderer Gelehrten an, welche den Zusammenhang der Siedehitze mit dem tieferen Barometerstande auf hohen Bergen aufzufinden sich bemühten. Als Amontons[6] sich bestrebte, einen festen Punct der Thermometerscalen aufzufinden, gelangte er zu dem Resultate, dafs die Temperatur des siedenden Wassers unter allen Bedingungen eine constante

1 S. Art. *Thermometer*. Bd. IX. S. 890.
2 S. ebendaselbst S. 962.
3 Nouvelles expériences du vuide. Par. 1674. 4.
4 Philos. Trans. N. 122. p. 544.
5 De Saussure Essay's sur l'Hygrométrie. Ess. III. chap. I. §. 186.
6 Mém. de l'Acad. de Paris. 1703.

Digitized by Google

sey, Fahrenheit[1], welcher anhaltender und mit gröfserer Sorgfalt experimentirte, gewahrte schon 1724 den Einfluſs, welchen der ungleiche Barometerstand auf die Temperatur des siedenden Wassers ausübte, und wenn es auffallend scheint, daſs dieses nicht nach dem, was Papin und Huyghens bereits aufgefunden hatten, als nothwendig folgend betrachtet wurde, so darf nicht übersehn werden, daſs man zwar die Gesetze des Luftdruckes damals bereits kannte, allein die Vorstellungen von demselben noch nicht zur gehörigen Klarheit gelangt waren und daher immer noch dem leeren Raume ein eigenthümlicher Einfluſs auf die darin siedende Flüssigkeit beigelegt wurde. Ganz eigentlich wissenschaftlich waren dagegen die Versuche der Gelehrten, welche die Erniedrigung des Siedepunctes des Wassers auf hohen Bergen maſsen und richtig als Folge des tieferen Barometerstandes betrachteten. Le Monnier und Cassini[2] brachten ein Quecksilberthermometer, dessen Siedepunct zu Perpignan bei 28 Z. 2 Lin. Barometerhöhe bestimmt worden war, auf den Gipfel des Canigou in den Pyrenäen, wo der Barometerstand nur 20 Z. 2,5 Lin. betrug, und fanden daselbst die Temperatur des siedenden Wassers um 9° R. tiefer. Auf gleiche Weise fand Secondat de Montesquieu[3] die Siedehitze des Wassers auf dem Pic du Midi, verglichen mit der zu Bagnères, um 18° F. und die des Weingeistes um 13° F. niedriger. Eine grofse Menge von Versuchen stellte auch Shuckburgh[4] bei seinen Reisen in den Alpen und auf den Bergen Grofsbritanniens an; am ausführlichsten aber wurde das Problem durch de Luc untersucht, dessen Bemühungen, das Verhältniſs zwischen den Veränderungen der Quecksilberhöhe im Barometer und den diesen zugehörigen der Siedepuncte aufzufinden, bereits erwähnt worden sind[5].

Die Sache selbst läſst sich durch einen einfachen Versuch

1 Philos. Trans. N. 385. S. 179. Nach Murray in Philos. Mag. and Journ. T. LXVII. p. 201 soll Fahrenheit zuerst geäufsert haben, man könne das Thermometer zum Höhenmessen gebrauchen. Murray hält aber nach eigenen Erfahrungen und denen des Cap. Hall in der Schweiz die Methode für nicht geeignet, genaue Resultate zu geben.

2 Mém. de l'Acad. de Paris. 1740. p. 131.

3 Philos. Trans. N. 472.

4 Philos. Trans. T. LXIX. p. 362.

5 Vergl. Lichtenberg in: Magazin für das Neueste a. d. Physik. Bd. II. St. I. S. 219.

Digitized by Google

leicht anschaulich machen. Zu diesem Ende stellt man ein Glas mit Wasser von etwa 50° C. Wärme unter eine Campane auf den Teller der Luftpumpe und exantlirt. Sobald ein Vacuum erzeugt wird, steigen zunehmend kleine Bläschen im Wasser auf, über der Wasserfläche erhebt sich Wasserdunst, genau so wie man es beim gewöhnlichen Erhitzen des Wassers wahrnimmt, und wenn die Luft hinlänglich verdünnt ist, so tritt ein vollständiges, dem gewöhnlichen vollkommen ähnliches, Sieden ein. Weil aber die Temperatur des Wassers durch die aufsteigenden Dämpfe herabgeht, den Verlust durch Strahlung nicht gerechnet, und der Dampf selbst mit der ihm eigenthümlich zugehörenden Elasticität auf das Wasser drückt, so hört das Sieden bald auf, das Exantliren mufs wieder begonnen und der Rest der noch vorhandenen Luft nebst den erzeugten Dämpfen weggenommen werden, damit das Sieden wieder beginnt. Je stärker die Luftpumpe exantlirt, bis zu desto niedrigern Temperaturen kann dieser Versuch fortgesetzt werden, wenn man auf das nachtheilige Eindringen des Wasserdampfes in die Röhren und Ventile der Luftpumpe keine Rücksicht nimmt. Uebrigens geht aus der geringen Temperatur des unter diesen Umständen wirklich siedenden Wassers anschaulich hervor, dafs auf hohen Bergspizen, z. B. in dem Hospiz auf dem St. Bernhard, der Meierei von Antisana u. s. w., die Hitze des in offenen Gefäfsen siedenden Wassers nicht genügt, um die thierische Muskelfaser genugsam zu erweichen, und dafs die dortigen Bewohner daher sich zur Bereitung nahrhafter Speisen des Papin'schen Digestors bedienen müssen. Ein sehr interessanter, die Sache ausnehmend erläuternder Apparat ist der *Wasserhammer* (*Marteau d'eau*)[1]. Dieser besteht meistens blofs aus einer 0,5 bis 1 Zoll weiten, 6 bis 8 Zoll langen Glasröhre, welche am einen Ende gewölbt zugeblasen, am andern mittelst eines kurzen, sehr engen Röhrchens mit einer Kugel von 1 bis 2 Zoll Durchmesser verbunden ist. In dieser Gestalt dient er zunächst dazu, um durch das heftige Schlagen des Wassers gegen den Boden der Röhre zu zeigen, dafs das Wasser an sich als hart erscheint und zugleich an dem Herabfliefsen aus der Kugel in die Röhre und umgekehrt, welches in lufterfüllten Röhren nicht statt findet, nur durch den Widerstand der

1 Vergl. Sigaud de la Fond Dict. de Phys. Art. *Marteau d'eau.*

Digitized by Google

Luft gehindert wird. Der Wasserhammer ist nämlich luftleer und etwa zu 0,3 oder nur 0,25 mit Wasser gefüllt. Soll der Apparat das Sieden des Wassers durch die Wärme der Hand und zugleich die Erzeugung, so wie das Verschlucktwerden der Dampfblasen anschaulich zeigen, so mufs er mit gröfserer Vorsicht verfertigt werden. Am besten dient hierzu eine wenigstens 1 Z. weite, 12 Z. lange und mit einer 2 Z. weiten Kugel unmittelbar verbundene Röhre. Die Kugel wird oben in eine feine Spitze ausgezogen, durch diese der Apparat mit reinem Wasser bis etwa zur Hälfte gefüllt und dieses mehrere Stunden in heftigem Sieden erhalten, um auch die letzten Antheile Luft zu entfernen. Mitten im Sieden, nachdem etwa die Hälfte des Wassers verdampft ist, verschliefst man schnell die Spitze mit Siegellack, entfernt das Feuer, um ein Zerplatzen zu verhüten, läfst den Apparat erkalten und schmelzt die Spitze mit der Blaslampe ab. Läfst man später den gröfsten Theil des Wassers in die Kugel fliefsen, so dafs der Zugang derselben in die Röhre eben verschlossen ist, und erwärmt man das andere Ende der Röhre mit der Hand, so sieht man fortwährend Dampfblasen aus der Röhre in die Kugel dringen, wo sie augenblicklich, und zwar mit hörbarem Geräusch, wieder niedergeschlagen werden; das Geräusch, den Stöfsen der zu sieden beginnenden Flüssigkeiten ähnlich, vernimmt man deutlicher und verstärkt, wenn man die Kugel auf eine Tischplatte, ein Bret, eine Glasplatte u. s. w. legt[1]. Fig. 75.

531) Eine artige Spielerei gewähren kleinere Apparate von ungefähr ähnlicher Form, deren Röhren nur etwa 5 bis 6 Z. lang, 0,75 Z. weit, mit einer durch zwei Thermometerröhrchen gesonderten Kugel und oben mit einem länglichen Gefäfse versehn sind. Sie werden mit gewöhnlichem Weingeist gefüllt und mit geringerer Mühe luftleer gemacht. Bringt man die Flüssigkeit gröfstentheils, ohne genaue Beachtung des quantitativen Verhältnisses, in den einen, durch eins der engen Röhrchen abgesonderten Theil des Apparates und hält diesen nach oben, während der untere durch die Hand erwärmt wird, so Fig. 76.

1 Die angegebene Construction ist die einfachste; man versieht aber die Apparate zuweilen mit Zierrathen und verfertigt sie von gröfseren, bis zum Doppelten der angegebenen Dimensionen und darüber. Einen anderthalb Fufs langen und proportional grofsen von Watkins sah ich im Cabinette der London University.

Digitized by Google

siedet die Flüssigkeit heftig entweder im obern Theile des Apparates allein oder auch zugleich in der Kugel; das Stofsen wird aber dabei nicht gehört, weil der Weingeist hierfür nicht hart genug, vielmehr zu flüssig ist. Dieser Apparat ist eigentlich nur eine Modification der bereits genannten *Franklin'schen Röhre*, welche auch Pulshammer (*Pulse-glas, Palmglas*) genannt wird[1]; seine Gestalt ist genau wie die des Kryophorus, nur ist in ihm Weingeist statt des Wassers enthalten und die Dimensionen sind meistens kleiner, die Röhre 5 bis 6 Zoll lang, die Kugeln etwa 1,5 Zoll im Durchmesser haltend. Ist derselbe hinlänglich luftleer, hält man ihn horizontal, die Kugeln nach oben gerichtet, befindet sich von dem enthaltenen Weingeist, welcher in seiner Gesammtheit jedoch die eine der Kugeln nicht ganz ausfüllen darf, in jeder der Kugeln die Hälfte, und nimmt man die eine der Kugeln, sie ganz umschliefsend, in die Hand, so steigt die gesammte Flüssigkeit sofort in die freie Kugel und beginnt dann heftig zu sieden. Hierbei zeigt sich jederzeit ein Phänomen, welches ich nirgends besonders hervorgehoben oder nur überhaupt erwähnt finde, und doch scheint es mir von vorzüglicher Wichtigkeit zu seyn. Wenn man die Kugel umfafst, so fühlt man anfangs keine Kälte, vielmehr tritt eine scheinbare Steigerung der Wärme ein, weil die Kugel ein schlechter Leiter ist; in dem Augenblicke aber, wo die Flüssigkeit in der andern Kugel heftig aufwallet, selbst auch wenn vorher ein fontainenartiges Aufsprudeln derselben statt fand, empfindet man eine auffallende Kälte, die nur wenige Augenblicke anhält. Es scheint mir, als gäbe es nur drei mögliche Ursachen dieser momentanen Wärmeverschluckung. Nach der einen müfste angenommen werden, dafs die erwärmte Flüssigkeit eine höhere Wärme annähme, als welche ihrem Siedepuncte zugehörte, diese aber in dem Augenblicke auf gleiche Weise verlöre, als dieses vor und während des sogenannten Stofsens (§. 528) nach den Erfahrungen von Magnus statt findet. Dieser Ansicht steht aber entgegen, zuerst dafs kein Mangel an Dampfbildung statt findet, vielmehr treibt der gebildete Dampf die Flüssigkeit mit Gewalt in die andere Kugel. Nach einer zweiten Erklärung liefse sich annehmen, dafs der erzeugte, in die zweite Kugel

Fig. 77.

1 Vergl. Robison System of mechanical Philosophy cet. Edinb. 1822. T. II. p. 14.

Digitized by Google

frei eindringende und das heftige Sieden bewirkende Dampf eine gröfsere Menge Wärme absorbire, allein auch hiergegen läfst sich einwenden, dafs dann die bemerkte Kälte ebenso wie die Dampfbildung fortdauern müfste, statt dafs sie nur momentan oder sehr kurze Zeit dauernd ist, während das Sieden fortwährend, wenn auch mit etwas verminderter Heftigkeit, statt findet. Man kann daher nicht wohl umhin, zu einer dritten Erklärung überzugehn. Hiernach wird zwar vom ersten Augenblicke an Dampf entwickelt und seine stärkere Spannung dazu verwandt, die Flüssigkeit durch die enge Röhre zu treiben; in dem Augenblicke aber, wo er frei entweichen kann, dehnt er sich aus und erzeugt die Empfindung der Kälte durch Absorption der zu dieser seiner Expansion erforderlichen Wärme. Dieses ist wohl ohne Zweifel die richtige Ansicht; sofern aber hierbei ein Wechsel der in gröfserer oder geringerer Menge zuströmenden Wärme statt findet, hat das Phänomen in gewisser Beziehung Aehnlichkeit mit dem in §. 518 beschriebenen[1].

532) Wegen des bedeutenden Einflusses des Luftdruckes auf die Temperatur des Siedepunctes der verschiedenen Flüssigkeiten ist man übereingekommen, hierfür denjenigen Barometerstand anzunehmen, bei welchem der Siedepunct der Thermometer bestimmt wird[2], und da dieser zur Zeit der Versuche nicht immer statt findet, so giebt man zugleich mit den erhaltenen Resultaten den gleichzeitig beobachteten Barometerstand an, um hiernach annähernd zu schätzen, wie weit etwa die gegebene Bestimmung von der absolut genauen sich entfernen möge. Um die Abweichung scharf zu berechnen, mufs das Gesetz der Elasticität der Flüssigkeiten als Function der Wärme genau bekannt sein, was wir jedoch nur bei den wenigsten hinlänglich kennen. Ist der Unterschied des beim Versuche statt findenden Barometerstandes und des normalen nur ge-

---

1 Es hat mir wiederholt geschienen, als ob die Erzeugung der zum Sieden des Weingeists erforderlichen Wärme bei verschiedenen Personen ungleich sey und sich hiervon auf die Energie des bei ihnen statt findenden Lebensprocesses schliefsen lasse. Der Apparat verdiente wohl, in dieser Hinsicht von den Physiologen beachtet zu werden. Absichtlich angestellte, ausgedehntere Versuche würden hierüber nähere Auskunft geben.

2 Vergl. Art. *Thermometer*. Bd. IX. S. 890.

Digitized by Google

ring, so wird man sich von der Wahrheit nicht sehr entfernen, wenn man das *Dalton'sche Gesetz* (§. 523) in Anwendung bringt, wonach für gleiche Temperaturen unter oder über dem Siedepuncte den Dämpfen der verschiedenen Flüssigkeiten gleiche Unterschiede der Temperaturen zugehören. Uebrigens genügt es im Allgemeinen, den Siedepunct der verschiedenen Flüssigkeiten mit gehörig genäherter Genauigkeit zu bestimmen, und für mehr sind auch die in der unten angehängten Tabelle angegebenen Bestimmungen nicht zu halten; blofs beim Wasser war möglichste Schärfe unerläfslich, weil wir sonst im Thermometer selbst kein genaues Mefswerkzeug besäfsen.

Wirken stark vermehrter Druck und hohe Kälte gleichzeitig auf Dämpfe oder die ihnen ähnlichen Gase, so werden diese tropfbar-flüssig, und wir könnten daher die Temperaturen, wobei dieses statt findet, als ihre Siedepuncte ansehn, würden uns aber dadurch von der aufgestellten Regel entfernen, wonach wir die Siedepuncte der Flüssigkeiten der Vergleichung wegen auf den gemeinschaftlichen mittleren Barometerstand reduciren. Die Untersuchung des erforderlichen Druckes, unter welchem einige Gase, die in dieser Beziehung als Dämpfe zu betrachten sind, tropfbar-flüssig werden, mufs daher hier, wo es sich um die Bestimmung der Siedepuncte bei mittlerem Barometerstande handelt, ausgeschlossen werden und ist aufserdem bereits angestellt worden[1].

Einige gemischte Flüssigkeiten, als Salzsolutionen, Wasser mit Alkohol u. s. w., erleiden durch Wärme eine Zerlegung, und der Siedepunct rückt folglich stets höher hinauf; soll daher die Temperatur ihres Siedepunctes bestimmt werden, so mufs dieses in dem ersten Augenblicke geschehn, wo die Dampfentwickelung beginnt. Andere Körper, namentlich die fetten Oele, zeigen zwar gleichfalls ein Aufwallen, was man als ein Sieden betrachten könnte, allein nach Placidus Heinrich[2], Carradori[3] und Anderen sind es blofs die Dämpfe des mit

1 S. Art. *Gas*. Bd. IV. S. 1018.

2 Phosphorescenz der Körper. Th. I. S. 188. G. XII. 102.

3 S. Brugnatelli Giorn. T. III. p. 380. Bellani bestreitet diese früher durch Carradori aufgestellte Behauptung in Brugnatelli Giorn. T. III. p. 26, weil dieser zugestehe, dafs die Oele durch Hitze aufwallen, man aufserdem die Oele bekanntlich destilliren könne; allein

Digitized by Google

den Oelen verbundenen Wassers, welche dieses Aufwallen erzeugen; die Oele selbst erleiden durch die Hitze eine Zersetzung, werden zunehmend dickflüssiger und ein eigentliches Sieden derselben findet überall nicht statt. Ich selbst gewahrte[1], dafs der Kampfer, wenn er in Glasröhren eingeschlossen im flüssigen Zustande erhitzt wird, stark aufwallet, ohne jedoch Dämpfe von bedeutender Elasticität zu entwickeln, was erst in höherer Temperatur geschieht. Gelegentlich kann hier auch an die Betrachtungen erinnert werden, welche Gay-Lussac[2] über die Verdampfung der verschiedenen Körper anstellt, die bei einigen nur dann erfolgt, wenn die Luft freien Zutritt hat, wonach also manche als nicht flüchtig erscheinen könnten, wenn diese Bedingung bei ihrer Erhitzung fehlt. So läfst sich salzsaures Kali lange selbst in der Rothglühhitze erhalten, ohne dafs es merklich verdampft, wenn es mit einem Deckel genau bedeckt ist, statt dafs es stark verdampft, wenn die Luft freien Zutritt hat. Diesem ähnlich ist, dafs Blei, Wismuth und Antimon in offenen Gefäfsen stark verdampfen, in verschlossenen dagegen nicht. Es steht dieses mit der schon durch Fontana gemachten Bemerkung in Verbindung, dafs auch das Wasser unter dem Siedepuncte nur wenig verdampft, wenn das Gefäfs, worin es sich befindet, durch eine enge Röhre ohne Luftzug mit der äufseren Atmosphäre in Verbindung steht. Bei gemischten Flüssigkeiten, von denen die eine bei niedrigern Temperaturen siedet als die andere, mit ihr verbundene, vertreten nach seiner Ansicht die Dämpfe der ersteren die Stelle der Luft und führen stets die Dämpfe der letzteren mit sich fort, weswegen es unmöglich ist, durch dieses Mittel beide von einander zu trennen. Endlich mufs auch die unter dem Namen des *Leidenfrost'schen Versuches*[3] oben (§. 271) bereits erörterte Erscheinung in Beziehung auf das Sieden erwähnt

---

Carradori zeigt, dafs die beim Aufwallen des Oeles aufsteigenden elastischen Flüssigkeiten keine reinen Oeldämpfe sind, sondern verunreinigte Wasserdämpfe und Gase, die durch Abkühlung nicht wieder zu Oel werden, weswegen man kein eigentliches Sieden der Oele annehmen könne.

1 Physikalische Abhandl. Giefsen 1816. S. 433.

2 Aus Mém. de la Soc. d'Arcueil in G. XXVII. 147.

3 Leidenfrost's Versuche findet man auch in dessen Opusc. phys. med. Lemg. 1797. T. III. p. 35.

Digitized by Google

werden, sofern dabei kein Sieden statt findet, ungeachtet alle dazu erforderlichen Bedingungen gegeben sind. Einige Gelehrte waren geneigt, auch hierin kein Sieden, sondern eine Zerlegung des Wassers in seine Bestandtheile anzunehmen, als namentlich Lichtenberg[1] und J. T. Mayer[2] und Andere, Bosc d'Antic[3] hielt die Wassertropfen für hohle Kugeln, weil die Glasbläser in die aufzublasenden Glasmassen Wasser mit dem Munde bringen, wodurch sie sich zu einer hohlen Kugel ausdehnen, in welcher einzelne Wasserkugeln umherrollen, Crignon[4] nahm zu einer ganz unzulässigen Hypothese, nämlich einer Bindung des Feuers durch das Metall, seine Zuflucht, Deslandes[5] war aber vermuthlich mit den Beobachtungen Leidenfrost's nicht bekannt, als er auf ein ähnliches Phänomen aufmerksam machte. Ward nämlich ein Löffel voll Wassers auf die glühende Glasmasse in einem grofsen Tiegel gegossen, so formirte sich dasselbe ohne Explosion zu einer Kugel, welche nach mehreren Minuten verdampft war. Die Ursache hiervon glaubte er in der starken Verdünnung der Luft über dem Glase suchen zu müssen, welche eine Explosion unmöglich mache, und Monnet fand dieses dadurch bestätigt, dafs kleine Quantitäten Wasser, auf eine 80 Mark betragende geschmolzene Silbermasse gebracht, in Form kleiner Kugeln darauf umherrollten, eine gröfsere Menge aber in Folge der stärkeren Abkühlung eine Explosion erzeugte. Es genügt jedoch hier, auf die oben mitgetheilten Thatsachen und die auf richtigen Principien beruhende Erklärung zu verweisen, doch mufs ich nachträglich dasjenige hinzufügen, was Buff[6] in Beziehung auf dieses Phänomen geleistet hat, von mir aber zufällig übersehn worden ist. Im Allgemeinen fand er die Hitze der Wassertropfen wechselnd, nie aber die Siedehitze erreichend; auch machte die Färbung des Wassers mit etwas Indigo keinen Unterschied, wie denn auch matte und rauhe Oberflächen das Gelingen der Versuche nicht hinderten. Dagegen ist nach ihm

1 Scherer's allgem. Journ. d. Chem. Th. VII. S. 646.
2 S. Gött. gel. Anz. 1801. S. 838.
3 Journ. de Phys. T. XI. p. 411.
4 Journ. de Phys. T. XII. p. 288.
5 Journ. de Phys. T. XI. p. 30.
6 Poggendorff's Ann. XXV. 591.

Digitized by Google

gute Leitungsfähigkeit nothwendige Bedingung des Gelingens und daher Silber weit geeigneter, als Platin. Die Erscheinung zeigte sich ebenso gut beim Weingeist, als beim Wasser, auch gelang der Versuch mit liquidem Ammoniak und Salzsäure, weniger mit Schwefelsäure, welche zwar in einem Platingefäfse kugelförmig langsam verdunstete, das Silber aber bald zu benetzen und dann selbst schnell zu verdampfen anfing, worauf sich die Metallfläche angegriffen zeigte. Wichtig ist noch ein von ihm zur Controle der durch Perkins aufgestellten Behauptung gemachter Versuch. Hierzu diente ein am obern Ende verschlossener, blofs durch das Zündloch mit der äufsern Luft communicirender Flintenlauf, welcher an seinem schräg nach oben gerichteten Ende glühte. In das untere Ende war durch einen Kork eine vertical nach oben gebogene Glasröhre eingesteckt, durch welche Wasser hineingebracht wurde, dessen Dämpfe ohne merklichen Druck aus dem glühenden Zündloche entwichen, wodurch also die von Perkins behauptete Repulsion widerlegt wird. Als das Rohr umgekehrt wurde und das siedende Wasser in das glühende Ende herabfloss, drang der Dampf mit Gewalt aus der obern Oeffnung, aus dem unten befindlichen Zündloche aber nur wenig, worin eine Bestätigung der von Perkins aufgestellten Behauptung liegen soll; allein danach durfte gar kein Dampf aus dem Zündloche strömen, da noch obendrein das Zündloch weit enger war, als wohin sich die Repulsion erstrecken soll; aufserdem aber siedete das Wasser, was beim Leidenfrost'schen Versuche nicht statt finden darf, die Erscheinung war also eine ganz andere, als die in Rede stehende, und es verstand sich wohl von selbst, dafs von dem siedenden Wasser, auf welches der obere nicht glühende Theil des Flintenlaufes stärker, als der untere wirkte, mit gröfserer Gewalt aus der oberen Oeffnung dringen mufste, als aus dem Zündloche, in welchem das durch den Druck hineingetriebene Wasser zur Verdampfung kam. Uebrigens kommt die durch Buff gegebene Erklärung der Phänomene der oben mitgetheilten im Ganzen nahe. Die Wärme soll um so mehr in das Wasser übergehn, je vollständiger dieses die Körper benetzt; da aber die Benetzung der Metalle durch das Glühen, welches den Zusammenhang gleichartiger und ungleichartiger Körper vermindert, aufgehoben wird, so kann die Wärme nicht mehr mit derselben Schnelligkeit in das Wasser eindrin-

Digitized by Google

gen, als sie sich in der Masse des Silbers (der Metalle) fortpflanzt[1].

533) Die nachfolgende Tabelle[2] enthält die Siedepuncte der bekanntesten Flüssigkeiten annähernd bei einem Barometerstande von 0,76 Meter. Verschiedene Flüssigkeiten konnten darin nicht aufgenommen werden, weil sie gar nicht eigentlich sieden, sondern vor dem Eintritt des Siedens sich verdicken und in ihren Bestandtheilen zum Theil entweichen, zum Theil als Kohle zurückbleiben. Dahin gehören die Oele, die thierischen Fette, Wachs, Harz u. s. w., und die Angabe für Leinöl mag daher nur als annähernde Bestimmung gelten. Für andere Flüssigkeiten sind keine ganz scharfe Bestimmungen möglich, weil sie sich mit der Zeit von selbst und auch während des Erhitzens verdicken, in Folge dessen ihr Siedepunct höher hinaufrückt, wie dieses z. B. bei den flüchtigen Oelen, also auch dem Steinöl der Fall ist, dessen angegebener Siedepunct für den Zustand unmittelbar vorausgegangener Rectification gilt. Einige Flüssigkeiten bestehn aus Wasser mit gebundenen gasförmigen Körpern, z. B. Salzsäure und liquides Ammoniak, aus denen dann in Folge der Hitze das Gas entweicht, indem ein scheinbares Sieden erfolgt, welches aber nicht vom aufsteigenden Dampfe, sondern gröfstentheils von freigewordenem Gase herrührt, bis zuletzt, namentlich beim Ammoniak, reines Wasser zurückbleibt, zu dessen Siedepuncte der der Mischung allmälig hinaufrückt. Alle Salzsolutionen sieden bei höheren Temperaturen, als das reine Wasser, doch ist der Unterschied bei geringhaltigen anfangs unmerklich, steigt aber zunehmend bis zum gänzlichen Austrocknen, und ebenso beginnt das Sieden der Mischungen von Weingeist mit Wasser,

---

1 Mit dem Verhalten des Wassers im Leidenfrost'schen Versuche hängt ohne Zweifel, wie Fechner (Repertorium Th. I. S. 183) sehr richtig bemerkt, eine durch Johnson gemachte, aber unrichtig gedeutete Erfahrung zusammen, wonach am Tage kaum sichtbar rothglühendes Eisen in gleicher Zeit mehr Wasserdampf lieferte, als weifsglühendes, s. Silliman Amer. Journ. of Sc. T. XIX. p. 292. Eine gleichzeitig von ihm gemachte Bemerkung, dafs Gufseisen mehr Dampf erzeugt, als Schmiedeeisen, bestätigt die Resultate der Versuche, wonach ersteres eine gröfsere Wärmecapacität hat, als letzteres. S. §. 449.

2 Vergl. Poggendorff in dessen Annalen XVII. 530, vermehrt und verbessert XLIX. 424.

Digitized by Google

je nach dem quantitativen Verhältnifs der Bestandtheile, beim Siedepuncte des absoluten Alkohols und endigt bei dem des reinen Wassers. Endlich bestehn eine Menge Flüssigkeiten, als Milch, Blut u. s. w., aus Wasser und sonstigen sehr verschiedenartigen theils beigemengten, theils aufgelösten Substanzen; ihr Siedepunct liegt daher gleichfalls über dem des reinen Wassers, rückt aber in Folge zunehmender Verdickung stets höher hinauf und läfst sich daher nicht genau angeben.

Flüssigkeiten	Siedepunct	Beobachter
Acetylchlorid	—17°,0 C.	Regnault
Acetylhyperchlorid . .	115,0 75,0	Regnault
Aether	35,7	Gay-Lussac
Aethylchlorid	11,0	Thénard
Aethylchloridid . . .	64,0	Regnault
Aethylcyanid	82,0	Regnault
Aethyliodid	64,5	Gay-Lussac
Aethyloxyd	73,0	Regnault
Aldehyd	21,8	Liebig
Alkarsin	150,0	Bunsen
Alkohol	78,4	Gay-Lussac
Ameisenäther	53,4	Liebig
Ameisensäurehydrat . .	100,0	Bineau
Amilen	160,0	Cahours
Amyloxydhydrat . . .	132,0	Dumas
Amyliodid	120,0	Cahours
Arsenchlorür	132,0	Dumas
Benzin	86,0	Mitscherlich
Benzoëäther	209,0	Dumas
Benzoësäure	245,0	Mitscherlich
Bernsteinäther	214,0	D'Arcet
Bicarburet	85,5	Faraday
Blausäure	26,5	Gay-Lussac
Brenzschleimäther . .	209,0	Malaguti
Brom	47,0	Mitscherlich Balard
Brom-Phosphor-Wasserstoff	30,0?	Bineau
Caoutchin	171,5	Himly
Ceten	275,0	Dumas und Peligot
Chloräther . . . . fast	100,0	Gay-Lussac
Chloräthereal	180,0	D'Arcet
Chloral	94,0	Dumas

Digitized by Google

Flüssigkeiten	Siede-punct	Beobachter
Chlorbenzid	210°,0 C.	Mitscherlich
Chlorkohlenstoff . . .	60,8	Liebig
Chlorkohlensäure – Aether	94,0	Dumas
Chlorphosphor im Minimum	78,0	Dumas
Chlorschwefelsäure . .	77,0	Regnault
Chlorkiesel . . . fast	100,0	Dumas
Chlortitan	135,0	Dumas
Chlorwasserstoffhydrat .	110,0	Bineau
Chlorwasserstoffäther . .	11,0	Thénard
Chlorzinn	120,0	Dumas
Chromoxydchlorid . .	118,0	Walter
Citren (Citronyl) . . .	165,0	Cahours
Cyanwasserstoff . . .	26,5	Gay-Lussac
Dümasin	120,0	Kane
Elaën	110,0	Fremy
Elaldehyd	94,0	Fehling
Elaylbromid	129,5	Regnault
Elaylchlorid	82,5 64,0	Regnault
Essigätler	74,0	Thénard Dumas
Essiggeist	55,6	Dumas
Essigsäure-Hydrat . .	120,0	Dumas
Essig, gemeiner . . über	100,0	Mollerat
Formomethylal	42,0	Dumas
Formylchlorid	37,5	Regnault
Formylhyperchlorür . .	135,0 102,0	Regnault
Formylhyperchlorid . .	60,8	Dumas
Holzgeist	66,5	Dumas
Hydriodsäure, wässerige	128,0	Dumas
Iod	177,0 175,0	Gay-Lussac Dumas
Iod – Wasserstoffäther .	64,5	Gay-Lussac
Kampher	104,0	Gay-Lussac Dumas
Kieselchlorid . . unter	100,0	Dumas
Kohlenchlorid	120,0	Regnault
Kohlenhyperchlorür . .	182,0	Regnault
Kohlenhyperchlorid . .	78,0	Regnault
Kohlensäureäther . . .	125,0	Ettling
Kohlensülphid	46,6	Gay-Lussac
Doppelt-Kohlenwasserstoff	— 18,0	Faraday
Vierfach-Kohlenwasserstoff	85,5	Faraday

Digitized by Google

Flüssigkeiten	Siede-punct	Beobachter
Leinöl	316°,0 C.	Murray
Menthen	163,0	Walter
Mercaptan	61,0	Liebig
	63,0	Regnault
Mesiten	63,0	Weidmann u. Schweizer
Mesityloxyd	120,0	Kane
Mesityloxydhydrat . .	56,6	Dumas
Mesitylen	135,5	Cahours
Methylal	42.0	Malaguti
Methylenchlorid . . .	30,5	Regnault
Methyliodid	45,0	Dumas
Methyl, benzoësaures .	198,5	Dumas
essigsaures . .	58,0	Dumas
salpetersaures .	66,0	Dumas
schwefelsaures .	188.0	Dumas
Methyloxydid	100,0	Regnault
	110,0	
Methylsülfid	41,0	Regnault
Naphtha	85,5	Saussure
Naphthalin	212,0	Dumas
Nelkensäure	153,0	Dumas
Nicotin	240,0	Reimann
Nitrobenzid	213,0	Mitscherlich
Oleën	55,0	Fremy
Oenanthäther	227,0	Liebig u. Pelouze
Oxaläther	184,0	Dumas
Paranaphthalin . . .	300,0	Dumas
Petrolen	280,0	Boussingault
Petroleum, rect. . . .	85,0	
Pfeffermünzstearopten .	213,5	Walter
Phosphor	250,0	Heinrich
	288,0	Dalton
	290,0	Pelletier
	290,0	Mitscherlich
Phosphorchlorür . . .	78,0	Dumas
Quadricarbüret	— 18,0	Faraday
Quecksilber	340,0	Daniell
	355,0	Irvine
	349,0	Dalton
	346,6	Crichton [1]
	356,0	Heinrich [2]

1 Philos. Trans. 1818. p. 376.
2 Schweigger's Journ. I. 214.

Digitized by Google

wähnten Untersuchungen über die Spannkraft der Dämpfe in einer eigenen Schrift erweitert dem Publicum vorgelegt, es wird aber genügen, dieses hier blofs zu erwähnen, da die Aufgabe seitdem durch eine höchst schätzbare neue Versuchsreihe eine bedeutend veränderte Gestalt angenommen und eine wichtige Erweiterung erhalten hat.

Die hier in Rede stehenden Versuche sind diejenigen, welche von den Mitgliedern des Pariser Instituts mit einem sehr bedeutenden Aufwande von Mühe und Kosten höchst sinnreich entworfen und mit beharrlichem Eifer vollendet wurden, wie dieses unverkennbar aus dem durch DE PRONY, ARAGO, GIRARD und DULONG erstatteten, von Letzterem abgefafsten Berichte hervorgeht[1]. Als Veranlassung hierzu diente eine Aufforderung des Gouvernements, diejenigen Mittel anzugeben, wodurch den aus dem Zerspringen der Dampfkessel entstehenden Unglücksfällen vorgebeugt werde, und da die Wiener Versuche von ARZBERGER damals in Paris noch nicht bekannt waren, so mufste nothwendig die Spannkraft der Dämpfe bei höheren Temperaturen zuvor erst ausgemittelt werden. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs alle Messungen durch aufgestofsene Ventile bei weitem keine solche Genauigkeit gewähren, als die unmittelbare Beobachtung der durch den Wasserdampf emporgetriebenen Quecksilbersäule, allein zugleich sind auch die grofsen Schwierigkeiten nicht zu verkennen, die der Aufrichtung und Zusammensetzung einer ungefähr 70 Fufs langen Glasröhre entgegenstehn; es wird aber genügen, von dem mit allen Vorsichtsmafsregeln construirten, höchst zweckmäfsig eingerichteten, aber auch sehr complicirten Apparate nur eine kurze Beschreibung der wesentlicheren Theile hier aufzunehmen. Als zweckmäfsiges Local diente ein viereckiger alter Thurm im *Collège royal de Henri IV.*, durch dessen früher durchbrochene Gewölbe ein Balken mit ebener Vorderfläche aufgerichtet wurde, an welchem sich die aus einzelnen Stücken zusammengesetzte, durch Schrauben und Kitt gegen das Ausdringen des Quecksilbers gesicherte Glasröhre befestigen liefs.

---

1 Mém. de l'Acad. des Sciences T. X. p. 193. T. XI. p. 897. Ann. de Chim. et Phys. T. XXVII. p. 101. T. XLIII. p. 74. Poggendorff's Ann. XVIII. 437. Schweigger's Journ. LIX. 167. Vergl. Fechner's Repert. Th. I. S. 173.

Digitized by Google

Um den starken Druck dieser ganzen Säule zu vermeiden, war jedes Röhrenstück durch ein angemessenes Gegengewicht balancirt, so dafs das Ganze sich leicht heben und zusammensetzen liefs. Zum Messen der Spannkraft des Dampfes diente zugleich ein Manometer, aus einer dicken Glasröhre bestehend. Um aber die Gültigkeit dieses Boyle'schen oder Mariotte'schen Gesetzes auch bei stärkeren Pressungen zuvor durch abermalige Messungen zu prüfen, da ihnen die früher hierüber angestellten Versuche[1] nicht genügten, so verbanden die Akademiker die Manometerröhre und die zusammengesetzte hohe Glasröhre beide durch ein eisernes Gefäfs voll Quecksilber, preften über letzteres Wasser mittelst einer Compressionspumpe, machten dadurch das Metall in beiden Röhren aufsteigen und bestimmten aus dem Unterschiede des Niveaus in beiden die Zusammendrückung der trocknen Luft in der Manometerröhre, wobei sie nicht blofs das Caliber der letzteren corrigirten, sondern auch ihre Temperatur durch einen an ihr herabfliefsenden Strom Wassers unverändert erhielten. Durch drei Versuchsreihen fanden sie das *Boyle'sche Gesetz* von 1 bis 27 Atmosphären Druck vollkommen bestätigt, also für höhere Pressungen, als welche bis jetzt angewandt wurden. Eine Angabe der Mittel zur Vermeidung parallaktischer und sonstiger Fehler kann hier füglich übergangen werden, da die hierzu erforderlichen Apparate und zweckmäfsigen Methoden hinlänglich bekannt sind.

Nachdem auf diese Weise das *Manometer* als ein genügend genaues Mefswerkzeug erkannt worden war, liefsen die Experimentatoren dasselbe sammt dem Quecksilbergefäfse in den Hof des Gebäudes bringen, weil eine Explosion den Einsturz des Thurms veranlassen konnte, und setzten das Quecksilbergefäfs mit einem Dampfkessel in Verbindung, worin Wasserdampf erzeugt wurde, welcher eine seiner Temperatur angemessene Pressung gegen das Quecksilber ausübte. Die einzelnen Theile des Dampfkessels waren durch zwischengelegte Bleiplatten dampfdicht verschlossen, woraus hervorgeht, dafs dieses Metall, sofern es durch das Anziehn der Schrauben in die feinen Zwischenräume dringt, Fig. 78.

1 Es werden hier nur Boyle, Mariotte, Musschenbroek nach Essay de Phys. Leyde 1751. T. II. p. 655, Sulzer, Robison in Encyclop. Brit. Art. *Pneumatics*. T. XVI. p. 700 und Oersted nebst Svendsen genannt. Vollständiger findet man die Literatur oben Art. *Gas*. Bd. IV. S. 1035.

Digitized by Google

für ähnliche Zwecke mit genügendem Erfolge angewandt werden kann. Es schien ihnen nöthig, den Kessel vorher zu probiren, und sie wollten hierzu eine solche Wasserpumpe anwenden, wie man sie bei den hydraulischen Pressen gebraucht, hätten aber dann dem Reglement gemäfs einen Druck von 150 Atmosphären anwenden müssen; allein ehe sie diesen erreichten, liefsen einige Sprünge im Metall und mehreren Vernietungen ebenso viel Wasser durch, als die Pumpe zuführte, weswegen sie diesen Punct nicht erreichen konnten. Bei diesen Probeversuchen überzeugten sie sich von der Ungenauigkeit der konischen Ventile zur Berechnung des Druckes, indem diese wegen der ungleichen Adhäsion der Kegel bei unverändertem Drucke sehr ungleiche Resultate geben. Sie räumen daher den ebenen Ventilen einen entschiedenen Vorzug ein, obgleich sie grofse Sorgfalt erfordern, wenn sie genau schliefsen sollen. Einen solchen Apparat bei dem Kessel anzubringen hätte lange Zeit erfordert und dennoch blieb es ungewifs, bis wie weit die erhöhete Temperatur die Cohäsion des Metalls schwächen würde. Deswegen machten sie einen Probeversuch, wobei das Thermometer, durch ein Fernrohr beobachtet, bis 240° C. stieg, eine Temperatur, die einer Spannung von 60 Atmosphären nahe kommt, so dafs diese Probe für den beabsichtigten Zweck genügte. Der auf diese Weise geprüfte Dampfkessel wurde in einen Ofen eingemauert, dessen dicke Wandungen einen schnellen Wechsel der Wärme hinderten. Durch den Deckel des Kessels ging ein aus Flintenläufen zusammengesetztes Rohr dd′ zuerst lothrecht in die Höhe, dann in geringer Neigung d′d″ herabwärts, und senkte sich mit dem andern Ende in das Quecksilbergefäfs f. Dieses Rohr mufste sich bei dem Versuche mit niedergeschlagenem Wasser füllen, und um den Druck desselben, welcher zu dem des Dampfes hinzukam, zu berechnen, wurde das Rohr vor dem Versuche mit Wasser gefüllt und durch einen auf die Leinwand bei V tröpfelnden Wasserstrahl stets abgekühlt. Durch niedergeschlagene Dämpfe konnte daher das in dem eisernen Gefäfse sich beim Sinken des Quecksilbers anhäufende Wasser stets wieder ersetzt werden, und zur Messung des sinkenden Queksilberniveaus diente die stets mit dem Gefäfse correspondirende Quecksilbersäule pk in der gläsernen, eben durch das Bleirohr ox verbundenen Röhre.

Digitized by Google

Zu den schwierigsten Aufgaben gehörte die Messung der Temperatur, weil der mechanische Druck auf das Thermometer vermieden werden mufste. Deswegen waren in den Kessel durch den Deckel zwei unten verschlossene und so weit verdünnte Flintenläufe eingesenkt, dafs sie gerade dem äufseren Drucke widerstanden. Der eine derselben reichte fast bis auf den Boden hinab, der zweite nicht bis zu einem Viertel der Tiefe; in beide wurde Quecksilber gegossen, und in dieses waren die Thermometer hinabgelassen, deren eins die Wärme des Wassers, das andere die des Dampfes anzeigte; beide schwankten augenblicklich, wenn die Elasticität des Wassers wuchs oder abnahm. Um aber die Correction wegen der ungleichen Temperatur des Quecksilberfadens in der Röhre zu finden, war diese beim Austritt aus dem Kessel rechtwinklig Fig. 79. umgebogen, und das Ende derselben befand sich in einer Glasröhre, durch welche aus einem Gefäfse stets Wasser flofs, dessen wenig veränderliche Temperatur von einem andern kleinen Thermometer angezeigt wurde. Aus dem Stande des grofsen, umgebogenen Thermometers und dem des kleinen, welches die bleibende Wärme der Röhre des ersteren angab, liefs sich die erforderliche Correction leicht finden[1]. Bei der Einrichtung des Ventils b b′ war hauptsächlich die Sicherheit berücksichtigt. Die angehängten Gewichte bestanden aus mehreren Stücken und konnten daher dem jedesmal erforderlichen Drucke angepafst werden. War dieser erreicht und wurde dann das Ventil gehoben, so glitt das eine Gewicht gegen die Mitte, das andere an das Ende seines Hebelarmes, und das Ventil schlofs sich nicht wieder.

Beim Anfange jedes Versuches wurde eine der zu erreichenden Temperatur nach Schätzung angemessene Menge Brennmaterial in den Ofen gebracht; das Ventil und die Röhre d d′ an ihrem oberen Ende blieben offen, bis durch etwa 20 Minuten langes Sieden des das untere Ende des kürzeren Thermometerbehälters nicht ganz erreichenden Wassers alle Luft aus dem Kessel getrieben war. Nachdem dann das Ventil und das Ende d′ der Röhre geschlossen, die Wasserströmungen bei V und um das Manometer geöffnet worden waren, liefs man die Hitze so

1 Die Zeichnung stellt blofs bei dem längeren Thermometer diese Vorrichtung dar, bei dem kürzeren war sie die nämliche.

Digitized by Google

lange wachsen, bis ihre Zunahme nur noch unmerklich fortschritt, dann wurden die vier Thermometer des Kessels, die Höhe der Quecksilbersäule im Rohre op und der Stand des Manometers beobachtet; blofs die Gröfsen, welche dem Maximum zugehörten, wurden berechnet, die vorhergehenden und nachfolgenden dienten zunächst zur Controle etwa beim Ablesen begangener Fehler. Nachdem das Monometer und die Thermometer merklich gefallen waren, wurde neues Brennmaterial eingebracht und eine zweite Bestimmung gesucht, auf welche Weise zwar keine nach steigenden Temperaturen zusammenhängende Reihe, aber doch eine hinlängliche Anzahl verschiedener Beobachtungen erhalten wurde. Die anfänglich gehegte Absicht, bis zu 30 Atmosphären zu gelangen, liefs sich nicht erreichen, weil zu viel Wasser und Dampf aus dem Kessel entwich, und man gelangte daher nur bis zu 24 Atmosphären[1]. Die folgende Tabelle enthält die berechneten Resultate.

Zeit der Beob.	Thermometer		Elasticität	
	kleines	grofses	Quecksilber bei 0° in Met.	Atmosphären von 0,76 Met.
29. Oct.	122°,97	123°,70	1,6295	2,140
25. —	132,58	132,82	2,1767	2,870
28. —	132,64	133,30	2,1816	2,880
28. —	137,70	138,30	2,5386	3,348
29. —	149,54	149,70	3,4759	4,584
28. —	151,87	151,90	3,6868	4,860
25. —	153,64	153,70	3,8810	5,120
2. Nov.	163,00	163,40	4,9383	6,510
30. Oct.	168,40	168,50	5,6054	7,391
28. —	169,57	169,40	5,7737	7,613
23. —	171,88	172,34	6,1510	8,114
28. —	180,71	180,70	7,5001	9,893
25. —	183,70	183,70	8,0325	10,600
28. —	186,80	187,10	8,6995	11,480
22. —	188,30	188,50	8,8400	11,660
25. —	193,70	193,70	9,9989	13,190

1 Nach diesen Erfahrungen müssen die Angaben von Perkins, welcher mit seinen Hochdruckmaschinen viel weiter gekommen seyn will, an Vertrauen verlieren.

Digitized by Google

Zeit der Beob.	Thermometer kleines	Thermometer grofses	Elasticität Quecksilber bei 0° in Met.	Elasticität Atmosphären von 0,76 Met.
28. Oct.	198°,55	198°,50	11,0190	14,530
25. —	202,00	201,75	11,8620	15,650
24. —	203,40	204,17	12,2903	16,210
25. —	206,17	206,10	12,9872	17,130
2. Nov.	206,40	206,80	13,0610	17,230
24. Oct.	207,09	207,40	13,1276	17,300
28. —	208,45	208,90	13,6843	18,050
25. —	209,10	209,13	13,7690	18,160
25. —	210,47	210,50	14,0634	18,550
28. —	215,07	215,30	15,4995	20,440
28. —	217,23	217,50	16,1528	21,310
28. —	218,30	218,40	16,3813	21,600
30. —	220,40	220,80	17,1826	22,660
30. —	223,88	224,15	18,1894	23,994

Die Abweichung der beiden Thermometer beträgt im Maximum 0°,7 und wird geringer, je höher die Temperatur steigt, weil der dann gebildete dichtere Dampf leichter Wärme an die kürzere eiserne Röhre, worin sich das kürzere Thermometer befand, abgab, und dieses weniger durch die Ausstrahlung des Deckels verlor. Nach Erwägung aller Umstände erscheinen die Angaben des längeren Thermometers als die zuverlässigsten. Die erhaltenen Werthe, als Ordinaten genommen, bildeten eine regelmäfsige Curve, in welche alle Endpuncte genau fielen, wonach also die Beobachtungen für zuverlässig gelten können. Uebrigens stimmten sie blofs mit den durch Southern und Taylor bis zu einem Drucke von 8 Atmosphären gefundenen überein, Arzberger aber legte einer Temperatur von 222° C. einen Druck von 20 Atmosphären bei, die einem solchen von 23 Atmosphären zugehört, und überhaupt scheint derselbe wegen der Einrichtung des zum Messen dienenden Ventils die Temperaturen stets zu hoch gefunden zu haben, weil das Thermometer dem unmittelbaren Drucke des heifsen Wassers ausgesetzt war[1].

535) Der wesentlichste Theil der Aufgabe ist, die Relation zwischen den Temperaturen und den zugehörigen Elasti-

1 Vergl. Art. *Dampf.* Bd. II. S. 835 u. 839.

Digitized by Google

citäten des Dampfes durch eine Gleichung auszudrücken. Die früheren Versuche zur Lösung dieses Problems sind im Art. *Dampf* angegeben[1], und von denjenigen Formeln, welche dort mitgetheilt wurden, werden einige auch hier, aber als unzulässig, genannt. Diese sind die von Prony, wonach für die Spannkraft = z und die Temperatur = x in Centesimalgraden

$$z = \mu_{,}\varrho_{,}^{x} + \mu_{,,}\varrho_{,,}^{x} + \mu_{,,,}\varrho_{,,,}^{x} \ldots$$

seyn soll. Die Länge des Calcüls zur Bestimmung der Constanten und auch nach der Auffindung derselben macht diese verwerflich. Ebenso wenig scheint den Berichterstattern die von Laplace vorgeschlagene, auch wie sie durch Biot abgeändert worden ist, zweckmäfsig, und noch weniger die von Ure, die nicht einmal als ein allgemeiner Ausdruck gelten kann, sondern nur einige Verhältnisse zwischen den Temperaturen und den Spannkräften angiebt.

Von den späteren Versuchen, eine allgemeine Gleichung für die den Temperaturen zugehörigen Spannkräfte des Wasserdampfes aufzufinden, mögen hier zuerst diejenigen folgen, welche die gelehrten Berichterstatter in ihrer schätzbaren Abhandlung gleichfalls anführen. Es wird dieses dazu dienen, den Weg näher zu bezeichnen, auf welchem diese zu ihren endlichen Resultaten gelangten; eine nähere Prüfung auch dieser Leistungen wird demnächst folgen. Zuerst finden sie die von Laplace gewählte Methode, die Elasticität der Dämpfe durch eine Reihe mit zunehmenden Exponenten der Temperaturen auszudrücken, nicht zweckmäfsig und daher auch die durch Ivory[2] hiernach aufgestellte Formel verwerflich. Den Argumentationen von Roche[3] stimmen sie zwar nicht bei, jedoch drückt die von ihm aufgestellte Formel die von ihnen beobachteten Gröfsen sehr genau aus. Für Temperaturgrade x

---

1 Eine ausführliche gelehrte Untersuchung von Dirksen über die Elasticität des Dampfes, worin aber zunächst nur das Wesen der Dampf- und Gasform als die Wirkung anziehender und abstofsender Kräfte, nach der bekannten Ansicht von Laplace, in Betrachtung kommt, glaube ich hier, wenn auch nur kurz, erwähnen zu müssen. S. Berliner Denkschr. 1830. Math. Th. S. 1.

2 Philos. Mag. and Ann. T. I. p. 1.

3 Ann. de Chim. et Phys. 1830. Janv. Bullet. des Scienc. math. T. XIII. p. 193.

Digitized by Google

in Centesimalgraden, über 100° positiv, unter 100° negativ, ist die Elasticität im Millimetern:

$$f = 760 \times 10^{\frac{mx}{1+0{,}03x}},$$

und wenn hierin aus ihren Beobachtungen der mittlere Werth von $m = 0{,}1644$ gesetzt, die Formel aber für t invertirt wird, so ist

$$t = \frac{11\,(\text{Log. f} - \text{Log. } 760)}{0{,}1644 - 0{,}03\,(\text{Log. f} - \text{Log. } 760)}.$$

Die von August[1] aufgefundene Formel verwerfen sie deswegen, weil nach ihr eine Spannung von 24 Atmosphären einer Temperatur von 214°,37 C. des Luftthermometers zugehören würde, statt dafs ihre Beobachtungen 220°,33 (224°,2 des Quecksilberthermometers) gaben. Nach Tregaskis[2] sollen die Elasticitäten in einer geometrischen Reihe vom Verhältnifs = 2 wachsen, wenn die Temperaturen gleichfalls in einer geometrischen Reihe vom Verhältnifs = 1,2 zunehmen, allein dieses stimmt mit ihren Messungen nicht überein. Eine wichtige, von mir übersehene, schon damals bekannte Formel wird von den Berichterstattern gleichfalls geprüft[3]. Diese, von den meisten englischen Gelehrten später beibehaltene ist von Thomas Young. Dieser gelehrte Physiker benutzte die Messungen hauptsächlich von Dalton, aufserdem aber auch von Schmidt, Bétancourt, Biker und Andern, und glaubte gefunden zu haben, dafs die allgemeinen Ausdrücke

$$e = 0{,}1781\,(1 + 0{,}006\,f)^7,$$

und

$$e = 0{,}18 + 0{,}007\,f + 0{,}00019\,f^2,$$

ersterer für hohe, letzterer für niedere Temperaturen, mit den Beobachtungen genügend übereinstimmen, wenn e die Elasticität in englischen Zollen und f Grade der Fahrenheit'schen Scale, von 32° an gezählt, bezeichnen. Die Vergleichung der berechneten und beobachteten Werthe ergiebt, dafs sie das verlangte Gesetz allerdings bis zur Siedehitze des Wassers genau genug angiebt, in den höheren Temperaturen zeigt sie aber

1 Poggendorff's Ann. XIII. 122.
2 Edinburgh Journ. of Science. N. XIX. p. 65. N. XX. p. 282.
3 Lectures on Nat. Philos. T. II. p. 400.

Digitized by Google

bedeutende Abweichungen von den wenigen ihm damals bekannten Messungen. Die französischen Akademiker konnten blofs die erste Formel berücksichtigen, weil ihre Beobachtungen den Temperaturen über der Siedehitze zugehören, und diese ist es auch allein, welche die späteren englischen Physiker beachtet haben. Crichton[1] änderte in dieser Formel blofs den Exponenten, indem er ihn = 6 nahm, weil dann die Messungen von Ure besser damit übereinstimmten, und Southern[2] wählte statt dessen 5,13. Inzwischen gab Tredgold[3] jenem höheren Exponenten den Vorzug, denn seine Formel ist:

$$t = 85 \sqrt[6]{f} - 75,$$

wenn t die Temperaturen in Centesimalgraden von 0° an und

---

1 Philos. Magaz. T. LIII. p. 266.

2 Robison Mech. Philos. T. II. p. 172. Daselbst ist der ganze Brief, welchen Southern an Watt schrieb, abgedruckt. Seine Formel, ausführlicher bezeichnet, ist für t = der Temperatur in Graden nach F.; e = Elasticität nach der Quecksilberhöhe in englischen Zoll, wenn $T = t + 52$; $E = e - \frac{1}{10}$; m = 94250000000 bezeichnet,

$$E = \frac{T^{5,14}}{m} \text{ und } T = \sqrt[5,14]{E\,m},$$

und da die Rechnung sich leichter mit Logarithmen anstellen läfst:

$$\text{Log. } E = 5,14 \text{ Log. } T - 10,97427,$$
$$\text{Log. } T = \frac{\text{Log. } E + 10,97427}{5,14}.$$

Noch bessere Uebereinstimmung erhielt er, wenn $T = t + 51,5$; m = 87544000000 und der Exponent = 5,13 genommen wird, unter der Voraussetzung, dafs der Siedepunct des Thermometers = 212° F. bei 30 Z. engl. bestimmt wurde. Dann sind die beiden Formeln

$$\text{Log. } E = 5,13 \text{ Log. } T - 10,94123,$$
$$\text{Log. } T = \frac{\text{Log. } E + 10,94123}{5,13}.$$

3 Traité des Machines à vapeur. 1828. 4. Traduit de Mellet. p. 101. Die Formel in ihrer einfachsten Gestalt, für y = der Länge der Quecksilbersäule in Centimetern und x in Centesimalgraden von 0° an gerechnet, ist folgende:

$$y = (a + bx)^6.$$

Wird diese für x invertirt, und werden die Constanten a und b aus Beobachtungen bestimmt, so erhält man die im Texte angegebene, worin aber die Constanten durch Mellet etwas abgeändert worden sind. Vergl. Lamé Lehrb. d. Physik. Giefsen 1838. Th. I. S. 432.

Digitized by Google

f die Elasticitäten in Centimetern der Quecksilbersäule bezeichnet. Coriolis[1] endlich wählte für seine Formel den Exponenten = 5,355. Sie ist für f = der Elasticität in Atmosphären unter dem Drucke einer Quecksilbersäule von 0,76 Meter und für t in Centesimalgraden von 0° an:

$$f = \left(\frac{1 + 0{,}01878\,t}{2{,}878}\right)^{5{,}355},$$

woraus

$$t = \frac{2{,}878\sqrt[5{,}355]{f} - 1}{0{,}01878}.$$

Die Constanten hierin sind aus Dalton's Versuchen über 100° C. und aus denen der französischen Akademiker entnommen, die sie in ihrem provisorischen Berichte bekannt machten. Die Formel weicht sehr wenig von derjenigen ab, welche die französischen Akademiker bei der Berechnung der eben mitgetheilten Tafel anwandten, da sie die äufsersten Beobachtungen völlig genau ausdrückt, und bei den zwischenliegenden nur um etwa 0°,2 bis 0°,3 abweicht. Der gröfseren Bequemlichkeit wegen geben sie indefs der folgenden:

$$f = (1 + 0{,}7153 . t)^5,$$

also

$$t = \frac{\sqrt[5]{f} - 1}{0{,}7153}$$

den Vorzug, worin f die Elasticität in Atmosphären von 0,76 Met. Quecksilberdruck und t die Temperatur in Centesimalgraden von 100° an gerechnet, oberhalb positiv und unterhalb negativ, bezeichnen, das Intervall von 100° als Einheit genommen. Sehr interessant ist dann folgende Zusammenstellung:

---

1 Du calcul de l'effet des Machines 1829. 4. p. 58.

Digitized by Google

Beobacht. Elasticität		Temperaturen				
Meter der Quecksilbersäule	Atmosph. zu 0,76 Met.	beobachtet	berechnet	nach Tredgold	nach Roche	nach Coriolis
1,6292	2,1400	123°,7	122°,97	123°,54	123°,58	123°,45
2,1816	2,8705	133,3	132,90	133,54	133,43	133,34
3,4759	4,5735	149,7	149,77	150,39	150,23	150,30
4,9383	6,4977	163,4	163,47	164,06	163,90	164,10
5,6054	7,3755	168,5	168,70	169,07	169,09	169,30
8,8400	11,6320	188,5	188,60	188,44	188,63	189,02
13,0610	17,1850	206,8	207,20	206,15	207,04	207,43
13,1370	17,2850	207,4	207,50	206,30	207,94	207,68
14,0634	18,5040	210,5	210,80	209,55	210,30	211,06
16,3816	21,5550	218,4	218,50	216,29	218,01	218,66
18,1894	23,9340	224,15	224,02	222,09	233,40	224,0

536) Aus dieser Tafel ergiebt sich die nahe Uebereinstimmung der nach allen Formeln berechneten Werthe mit dem beobachteten, am meisten aber ist dieses der Fall für die geringeren Pressungen bei der von Tredgold, für die gröfseren dagegen bei der der französischen Akademiker, die aber zugleich für Werthe unter 100° C. für gar nicht anwendbar erklärt wird, weil die Abweichungen mit den Verminderungen der Temperatur fortwährend wachsen. Die Ursache hiervon soll darin liegen, dafs die einzige in dieser, allerdings sehr bequemen Formel eingeführte Constante aus der letzten, also aus der der höchsten Temperatur zugehörigen Beobachtung entnommen worden ist. Aus diesem Grunde aber wird als sehr wahrscheinlich vorausgesetzt, dafs die Formel auch für höhere Temperaturen, mithin so weit, als die technische Anwendung erfordert, hinlängliche Genauigkeit gewährt, und es sind daher in der folgenden Tabelle die Werthe für die ersten 4 Atmosphären nach Tredgold's Formel, für die folgenden nach der der französischen Akademiker berechnet zusammengestellt.

Digitized by Google

Elasticität Atmosphären	Quecksilberdruck in Metern	Temperaturen	Druck gegen ein Quadratcentimeter
1,0	0,76	100°,00	1,033 Kilogr.
1,5	1,14	112,20	1,549 —
2,0	1,52	121,40	2,066 —
2,5	1,90	128,80	2,582 —
3,0	2,28	135,10	3,099 —
3,5	2,66	140,60	3,615 —
4,0	3,04	145,40	4,132 —
4,5	3,42	149,06	4,648 —
5,0	3,80	153,08	5,165 —
5,5	4,18	156,80	5,681 —
6,0	4,56	160,20	6,198 —
6,5	4,94	163,48	6,714 —
7,0	5,32	166,50	7,231 —
7,5	5,70	169,37	7,747 —
8	6,08	172,10	8,264 —
9	6,84	177,10	9,297 —
10	7,60	181,60	10,330 —
11	8,36	186,03	11,363 —
12	9,12	190,00	12,396 —
13	9,88	193,70	13,429 —
14	10,64	197,19	14,462 —
15	11,40	200,48	15,495 —
16	12,16	203,60	16,528 —
17	12,92	206,57	17,561 —
18	13,68	209,40	18,594 —
19	14,44	212,10	19,627 —
20	15,20	214,70	20,660 —
21	15,96	217,20	21,693 —
22	16,72	219,60	22,726 —
23	17,48	221,90	23,759 —
24	18,24	224,20	24,792 —
25	19,00	226,30	25,825 —
30	22,80	236,20	30,990 —
35	26,60	244,85	36,155 —
40	30,40	252,55	41,320 —
45	34,20	259,52	46,485 —
50	38,00	265,89	51,650 —

537) Durch Rudberg veranlafst unterwarf Srasky[1] die Beobachtungen der französischen Akademiker und die aus ihnen abgeleitete Formel einer scharfen Prüfung, und fand, dafs

1 Poggendorff's Ann. XXX. 331.

Digitized by Google

von 3,3 Atmosphären an die beobachteten Werthe sämmtlich gröfser sind, als die berechneten, und zwar um Unterschiede, deren Maximum bei 18 Atmosphären 0°,27 beträgt. Die Berechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab einen Fehler des Coefficienten der Formel von — 0,00372853 und des Exponenten von + 0,00132595. Hiernach wird der Coefficient der Dulong'schen Formel statt 0,7153 richtiger = 0,719, der Exponent 5 aber = 4,9987, und die verbesserte Formel heifst also:

$$f = (1 + 0{,}719\,t)^{4{,}9987}$$

und

$$t = \frac{\sqrt[4{,}9987]{f} - 1}{0{,}719},$$

welche allerdings die beobachteten Werthe sehr genau ausdrückt, indem die Differenzen bald positiv, bald negativ sind, die Summe ihrer Quadrate aber nur 0,14858 beträgt, statt dafs sie nach der Dulong'schen Formel = 0,80718 ist.

538) Ehe wir zu demjenigen übergehn, was später über diese Formel oder überhaupt in Beziehung auf einen allgemeinen analytischen Ausdruck der Elasticitäten des Wasserdampfes vorgebracht worden ist, müssen wir zuvor den wesentlichen Inhalt einer sehr gediegenen Arbeit mittheilen, welche sich über das Problem im Allgemeinen und über die verschiedenen Versuche, dasselbe zu lösen, verbreitet, um so mehr, als die so eben mitgetheilte Formel blofs für Temperaturen über der Siedehitze des Wassers anwendbar und blofs auf die Resultate der Versuche gegründet ist, die wir den höchst schätzbaren Bemühungen der französischen Akademiker verdanken. Egen[1] beschäftigt sich in seiner Abhandlung blofs mit dem mathematischen Theile der Aufgabe, indem er für die bereits bekannt gewordenen Messungen einen allgemeinen analytischen Ausdruck zu finden sucht. Da hierbei zugleich alles dasjenige berücksichtigt worden ist, was der Art. *Dampf* dieses Werkes enthält, so können wir hierüber schnell hinweggehn, und es wird genügen, nur dasjenige aufzunehmen, was zur Erhaltung des Zusammenhanges dieser schätzbaren Uebersicht der wesentlichsten früheren

1 Poggendorff's Ann. XXVII. 9.

Digitized by Google

Bemühungen unentbehrlich ist, wobei wir die Nachweisung der Quellen zu ergänzen uns erlauben werden.

Egen stellt drei Reihen von Messungen zusammen, die ihm die genauesten zu seyn scheinen, so schwierig es auch ist, namentlich bei niederen Graden merkliche Fehler in den Angaben der Thermometer und Barometer zu vermeiden. Für Grade unter dem Gefrierpuncte wählt er folgende:

Nro.	Temperatur	Expansivkraft	Beobachter
1	— 19°,59 C.	$\frac{1}{361}$ Atmosph.	Gay-Lussac[1]
2	— 12,50	$\frac{1}{512}$ —	Muncke[2]
3	— 6,62	$\frac{1}{223}$ —	August[3]
4	— 6,25	$\frac{1}{214}$ —	Muncke[2]
5	— 4,44	$\frac{1}{200}$ —	Dalton[4]
6	0,00	$\frac{1}{150}$ —	Gay-Lussac[1], Dalton[4], Ure[5], August[3]
(7)	— 4,44	$\frac{1}{111}$ —	Ure[5]
(8)	0,00	$\frac{1}{165}$ —	Muncke[2]

Für die Temperaturen zwischen den beiden festen Puncten des Thermometers scheinen ihm die Messungen von Dalton und Ure die angemessensten. Die Elasticitäten sind in englischen Zollen folgende:

Temperaturen	Elasticitäten	Temperaturen	Elasticitäten
0°,00 C.	0,200 Zoll	40°,89 C.	3,30 Zoll
4,44	0,266	60,00	5,76
10,00	0,365	76,67	12,04
15,56	0,520	87,78	19,00
21,11	0,720	93,33	23,60
29,44	1,170	98,89	28,88
32,22	1,360	100,00	30,00
37,78	1,860		

Endlich kommen für die höheren Temperaturen die Beobachtungen der pariser Akademiker allein in Anwendung, und dieses wird wohl fortwährend geschehen müssen, bis neue Ver-

---

1 Biot Traité T. I. p. 286. Statt der in Art. *Dampf* Bd. II. S. 340. Z. 16 angegebenen — 15°,67 C. ist — 15°,67 R. zu lesen.

2 Physikal. Abhandl. Giefs. 1816. S. 195.

3 Poggendorff's Ann. XIII. 133.

4 Manchester Mem. T. V. S. 550.

5 Philos. Trans. 1818. p. 356. Schweigger's Journ. XXVIII. 329.

Digitized by Google

suche mit gleicher oder noch gröfserer Genauigkeit angestellt worden sind, was so bald nicht zu erwarten steht. Eine Verbindung derselben mit den früheren könnte der Richtigkeit nur Abbruch thun.

539) Die zunächst folgende Beurtheilung der früheren Formeln stimmt im Ganzen mit dem überein, was in Beziehung auf dieselben bereits gesagt worden ist[1], und wir begnügen uns daher, die Abweichungen und nöthigen Verbesserungen in Anmerkungen hinzuzufügen. Die erwähnten Formeln sind zuerst die beiden von Prony, die von G. G. Schmidt, von Soldner und Laplace mit Rücksicht auf die Modificationen, welche diese durch Biot erhielten. Diesen ähnlich ist die von Ivory[2] in Vorschlag gebrachte Formel, worin die Coefficienten aus den Beobachtungen von Ure bestimmt sind. Hiernach ist für Quecksilberhöhen in englischen Zollen und Thermometergraden nach Fahrenheit die Elasticität ε:

$$\text{Log. } \varepsilon = 30 + 0{,}0087466\,(t-212) - 0{,}000015178\,(t-212)^2 + 0{,}000000024825\,(t-212)^3.$$

Bei den letzten drei Formeln wurden nur so viele Beobachtungen aufgenommen, als zur Bestimmung der Coefficienten nöthig waren, Paucker[3] aber wandte auf alle zwischen den beiden festen Puncten des Thermometers liegende die Methode der kleinsten Quadrate an, und erhielt dann für englische Zolle und Temperaturen nach der 80theil. Scale:

$$\text{Log. } \varepsilon = 30 - 0{,}019127878274\,(80-t) - 0{,}0001096547488\,(80-t)^2 + 0{,}00000010953936\,(80-t)^3.$$

Die dritte Formel dieser Art ist die von Kämtz[4], sie alle aber haben den gemeinschaftlichen Fehler, dafs sie bei ihrer Anwendung auf sehr hohe Temperaturen zu widersinnigen Resultaten führen, indem die Elasticität des Dampfes danach wieder abnimmt oder gar negativ wird. Man vermindert diesen Fehler durch die Aufnahme mehrerer Glieder, aber dann werden sie durch ihre Weitläuftigkeit unbrauchbar. Weit mehr

---

1 S. Art. *Dampf.* Bd. II. S. 821 ff.

2 Philos. Magaz. and Ann. T. I. p. 1. Sie ist neuer, als der Art. *Dampf.*

3 Ueber die Anwendung der Methode der kleinsten Quadratsumme auf physikalische Beobachtungen. Mitau 1819. 4. S. 26.

4 Untersuchungen über die Expansivkraft der Dämpfe. Halle 1826. 8. Vergl. Art. *Dampf.* S. 845.

Digitized by Google

den Beobachtungen, hauptsächlich in den niederen Graden, angemessen und nur für die höheren und höchsten abweichend ist die Formel von August[1], welcher bemerkte, dafs die Expansionen des Wasserdampfes für gleichmäfsig wachsende Temperaturen eine geometrische Reihe mit abnehmenden Exponenten bilden, und hiernach annahm, dafs sie durch die allgemeine Formel

$$e = a m^{\frac{1}{1+\beta t}}$$

sich ausdrücken lassen. Indem er hierin die einzelnen Gröfsen nach bekannten Werthen bestimmte, so erhielt er für metrisches Mafs und Centesimalgrade

$$\text{Log. } \varepsilon = \frac{23{,}945371\, t}{800 + 3t} - 2{,}2960383,$$

also

$$t = \frac{800}{3} \cdot \frac{2{,}2960383 + \text{Log. } \varepsilon}{5{,}6857520 - \text{Log. } \varepsilon}.$$

Dieser analytische Ausdruck hat noch den Vorzug, dafs er für die höchsten Temperaturen nicht zu Ungereimtheiten führt, doch ist (§. 535) bemerkt worden, dafs er für hohe Temperaturen von den Beobachtungen bedeutend abweichende Werthe giebt.

540) Egen führt einige vergebliche Versuche, die Relationen zwischen den Temperaturen und den Elasticitäten des Wasserdampfes auszudrücken, die im Artikel *Dampf*[2] nur beiläufig angegeben worden sind, weiter aus. Dahin gehört zuerst das von Dalton aufgestellte Gesetz, wie dieses durch Gilbert[3] mitgetheilt worden ist. Werden die Temperaturunterschiede nach Gröfsen von 11°,25 F. gemessen, und nennt man 1,25 = a, 0,015 = b, so gehören folgende Temperaturen und Expansivkräfte einander zu:

---

1 Aus den von Kämtz zusammengestellten mittleren Werthen der zuverlässigsten Messungen fand er, dafs die Divisionen jeder folgenden Gröfse durch die vorhergehende gleichmäfsig abnehmende Quotienten geben. Es ist nämlich $\frac{4{,}62}{2{,}10} = 2{,}20$; $\frac{10{,}08}{4{,}62} = 2{,}18$; $\frac{20{,}35}{10{,}08} = 2{,}02$.... Wären alle Quotienten gleich, so bildeten die Elasticitäten eine geometrische Reihe und könnten durch $e = a m^{t}$ ausgedrückt werden.

2 Bd. II. S. 329. 333. 347.

3 Dessen Annalen Bd. XV. S. 84.

Digitized by Google

Temperaturen.	Elasticitäten in engl. Zoll.
212	30
212 + 1 (11,25) .	$30^{(a-b)}$
212 + 2 (11,25) .	$30^{(a-b)\,(a-2b)}$
⋮	⋮
212 + m (11,25) .	$30^{(a-b)\,(a-2b)\,(a-3b)\ldots(a-mb)}$.

Ferner für Temperaturen unter dem Siedepuncte:

Temperaturen.	Elasticitäten.
212	30
212 − 1 (11,25) .	$30^{\frac{1}{a}}$
212 − 2 (11,25) .	$30^{\frac{1}{a(a+b)}}$
212 − 3 (11,25) .	$30^{\frac{1}{a(a+b)(a+2b)}}$
⋮	⋮
212 − m (11,25) .	$30^{\frac{1}{a(a+b)(a+2b)\ldots(a+(m-1)b)}}$.

Dafs diese Ausdrücke fehlerhaft sind, ergiebt sich bald, denn zuerst haben sie keine allgemeine Gültigkeit, weil für m nur ganze Zahlen zulässig sind. Setzt man ferner $mb = 0{,}25$, also $m = 16$, so giebt dieses das Maximum der Expansivkraft für $212° + 180° = 392°$ F, und von hier an werden die Expansivkräfte wieder abnehmend. Setzt man $mb = 1{,}25$, so erhält man für die Temperatur 1145°,75 F. die Spannkraft = 1 Zoll, und sie bleibt bei allen höheren Temperaturen unverändert. Ebenso verhält es sich mit der von Ure angegebenen Regel, welche Eger auf folgende Weise anschaulich macht.

Temperaturen.	Elasticitäten in engl. Zoll.
210° F.	28,9
210 + 10	28,9 (1,23)
210 + 2×10 . . .	28,9 (1,23) (1,22)
⋮	⋮
210 + m . 10 . . .	28,9 (1,23) (1,22) .... (1,23 − m . 0,01).

Ferner für abnehmende Temperaturen:

210 − 10	28,9 : (1,24)
210 − 2×10 . . .	28,9 : (1,24) (1,25)
⋮	⋮
210 − m . 10 . . .	28,9 : (1,24) (1,25) ... (1,23 + m . 0,01).

Digitized by Google

Für m = 23, also 440° F. erhält man das Maximum der Elasticität; von da an nimmt sie ab, und wird für m = 123 oder für 1440° F. = 0, was unmöglich mit dem Naturgesetze bestehn kann. Die von Evans aufgestellte Regel, dafs die Elasticität sich für $16\frac{2}{3}$ Grad C. verdoppele, gilt zwar für 80° C., unter dieser aber bedarf es einer geringeren, über derselben einer gröfseren Wärmezunahme, wenn die Expansivkraft sich verdoppeln soll. Schon hieraus ergiebt sich, dafs die von Christian[1] aufgestellte Regel, die Elasticität werde durch eine Temperaturerhöhung von 22° C. verdoppelt, nicht allgemein gültig sein kann; sie pafst nur unmittelbar über dem Siedepuncte. Ueber seine allgemeine Formel ist am gehörigen Orte[2] ausführlich gehandelt worden. Die von den französischen Akademikern (§. 535) gleichfalls verworfene Formel von Tregaskis[3] ist auf die Voraussetzung gegründet, dafs die Elasticitäten und Temperaturen geometrische Progressionen bilden, deren Exponenten 1 und 1,2 seyn sollen. Hiernach wäre

$$\varepsilon = 2^{\frac{\text{Log. } t-2}{\text{Log. } 1{,}2}}$$

oder

---

1 Mécanique industrielle. T. II. p. 240. Diese Formel wird als vorzugsweise geeignet zur Berechnung des Effectes der Dampfmaschinen in Schutz genommen durch Bezaine, in Mém. de l'Acad. de Petersb. VIme Sér. T. II. Livr. III. Sobald man blofs diesen Zweck im Auge hat, läfst sich dagegen nichts einwenden; denn der gewöhnliche Druck bei Dampfmaschinen ist der atmosphärische oder ein nur wenig höherer, und wenn man auch zu höheren Pressungen bei den sogenannten Hochdruckmaschinen übergeht, so geschieht dieses doch nicht in einer solchen Ausdehnung, dafs hieraus bedeutende Abweichungen von der aufgestellten Regel erwachsen könnten. Ganz anders aber gestaltet sich die Sache, wenn von einer Formel die Rede ist, die ebensowohl die Elasticitäten bei sehr niederen, als auch bei sehr hohen Temperaturen den Messungen genügend ausdrücken soll. Eben dieses läfst sich sagen über das durch Dufour ausgesprochene Gesetz, welcher für die Zunahme des Druckes um eine Atmosphäre von 100° an eine stets abnehmende Vermehrung der Thermometergrade annimmt. Hiernach gehören für 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 u. s. w. Atmosphären Druck die Temperaturen: 100; 122; 135; 145; 153; 160; 166 u. s. w., deren Unterschiede = 22; 15; 10; 8; 7; 6 u. s. w. sind.

2 S. Art. *Dampf*. Bd. II. S. 337.

3 Ann. de Chim. et Phys. 1830. Janv. Edinburgh Journ. of Science. N. XIX. p. 68. N. XX. p. 282.

$$\text{Log. } \varepsilon = \frac{(\text{Log. } t - 2)\ \text{Log. } 2}{\text{Log. } 1{,}2},$$

doch weicht dieses in höheren Temperaturen sehr merklich von den Beobachtungen ab.

Young's Formel und die von Southern sind oben (§. 535) erwähnt worden, es wird hier aber hinzugesetzt, dafs John Farey in seinem grofsen Werke über Dampfmaschinen[1] statt der Gröfse $T = t + 52$, welche Southern selbst in $T = t + 51{,}5$ verwandelt hatte, die Gröfse $T = t + 51{,}3$ wählte. Wendet man diese unbedeutend veränderte Formel an, so zeigen sich folgende Abweichungen der nach ihr berechneten und durch sichere Beobachtungen gefundenen Werthe:

Expansivkraft	Temperaturen wahre	Temperaturen berechnete	Unterschiede.
$\frac{1}{150}$ Atmosph.	0°,0 C.	1°,6 C.	+ 1°,6
2 —	121,1	121,1	0,0
4 —	145,0	145,5	+ 0,5
8 —	171,8	173,3	+ 1,5
16 —	203,1	204,6	+ 1,5
24 —	224,2	225,4	+ 1,2

In niedrigen und sehr hohen Temperaturen weicht sie also am meisten ab, weniger aber, als irgend eine der frühern Formeln. Die ihr fast gleiche von Crichton wird hier blofs beiläufig erwähnt, sie heifst aber, wie Poggendorff in einer Anmerkung hinzusetzt:

$$6\ [\text{Log. } (t + 85) - 2{,}22697] = \text{Log. } (\varepsilon - 0{,}09).$$

Ebenso giebt Egen nur kurz die Formel von Coriolis an, prüft aber näher die von Tredgold, welche nach ihm für t' in Graden nach F. und $\varepsilon' =$ der Elasticität in englischen Zollen der Quecksilbersäule heifst:

$$\varepsilon' = \frac{(t' + 100)^6}{177},$$

nach Mellet aber für Meter und Centesimalgrade:

$$100\ \varepsilon'' = \frac{(t + 73)^6}{84},$$

oder besser

$$100\ \varepsilon'' = \frac{(t + 75)^6}{85}.$$

1 A Treatise on the Steam-Engine. Lond. 1828. 4. p. 72.

Digitized by Google

Die Prüfung derselben giebt folgende Resultate:

Expansivkraft	Temperatur wahre	Temperatur berechnete	Abweichung.
$\frac{1}{150}$ Atmosph.	0°,0 C.	1°,3 C.	+ 1°,3 C.
0,25 —	65,5	63,8	— 1,7
0,5 —	81,7	80,9	— 0,8
2 —	121,1	121,4	+ 0,3
4 —	145,0	145,4	+ 0,4
8 —	171,8	172,4	+ 0,6
20 —	214,7	213,2	— 1,5
24 —	224,2	222,1	— 2,1

wonach also die Unterschiede gröfser sind, als wenn man nach Farey's Formel rechnet. Die von den französischen Akademikern gefundene Formel weicht von den Beobachtungen bei niederen Temperaturen noch stärker ab, als die zuletzt erwähnten, für höhere Temperaturen über der Siedehitze nur um 0°,6, wonach sie also in diesem Bereiche für ziemlich genau gelten kann.

Endlich prüft Egen noch diejenigen Formeln, welche auf theoretische Gründe gestützt sind. Dahin gehört zuerst die von Poisson, worüber er auf gleiche Weise urtheilt, als bereits oben[1] geschehen ist. Mayer's Formel verwirft er deswegen, weil sie zu sehr von den Beobachtungen der pariser Akademiker abweichende Resultate giebt. Eben dieses ist der Fall, wenn man in ihr die aus Arzberger's Versuchen entnommenen Constanten einführt[2], oder diejenigen, welche Kämtz[3] aus Dalton's Messungen mittelst der Methode der kleinsten Quadrate gefunden hat, wonach sie für pariser Zolle und Grade nach R. heifst:

$$\text{Log. } \varepsilon = 5{,}626 + \text{Log. } (213{,}34 + t) - \frac{1680{,}5944541}{213{,}34 + t},$$

so dafs also nach Egen diese Formel, ungeachtet der grofsen Aufmerksamkeit, die man ihr in Deutschland geschenkt hat, gänzlich zu verwerfen scheint. Die zuletzt gleichfalls erwähnte Formel von Roche ist oben (§. 535) schon mitgetheilt worden.

541) Ehe wir die weiteren Untersuchungen hier aufnehmen,

1 S. Art. *Dampf.* Bd. II. S. 842. Vergl. G. LXXVI. 280.

2 Auch hierüber s. Art. *Dampf.* Bd. II. S. 843 ff.

3 Untersuchungen über die Expansivkraft der Dämpfe. Halle 1826.

Digitized by Google

sey es uns erlaubt, einige Bemerkungen vorauszuschicken. Ob die Mayer'sche Formel in der That so verwerflich sey, als hier angenommen wird, bleibt noch immer fraglich. Auf jeden Fall sind die Principien, worauf sie beruhet, nicht durchaus verwerflich, das Mittel der Prüfung aber, sie den späteren Messungen, namentlich denen der Pariser Akademiker, anzupassen, mufs nothwendig als unzulässig erscheinen. Ein Hauptelement derselben ist der Coefficient der Ausdehnung expansibler Flüssigkeiten durch Wärme. Dieser ist $= \frac{1}{215}$ nach der 80theil. Scale, also 0,003755 für 1° C. angenommen, und da er nach den neuesten Untersuchungen (§. 493) nur 0,003646 beträgt, so konnte schon aus diesem Grunde die numerische Entwickelung der Formel keine richtigen Gröfsen geben. Zur Bestimmung der Constanten wurden die Resultate der damals bekannten Messungen, und unter diesen die von Arzberger, genommen; da aber viele der ersteren und namentlich die letzteren nach den Pariser Messungen als falsch erscheinen, so war es weder für Arzberger noch für Kämtz möglich, auf diesem Wege zu einer den Beobachtungen der Pariser Akademiker genügenden Formel zu gelangen. Endlich nahm Mayer den atmosphärischen Luftdruck zu 336 Par. Linien an, statt dafs derselbe 0,76 Meter oder 336,905 Par. Linien beträgt, wonach also alle Bestimmungen für Atmosphären im Verhältnifs von 336 : 336,905 zu klein sind. Inzwischen könnte Letzteres keine sehr bedeutenden Unterschieden herbeiführen, wenn nur die für höhere Temperaturen zum Grunde gelegten Messungen genauer wären, allein die französischen Akademiker bemerken (§. 534), dafs die Temperatur von 222° C., welche Arzberger für 20 Atmosphären gefunden hat, nach ihnen einem Drucke von 23 Atmosphären zugehöre, der Unterschied der Temperaturen für diese beiden Pressungen beträgt aber 7°,2 C., und hieraus folgt daher nothwendig, dafs alle nach einer Formel berechneten Temperaturen, worin jene Messungen eingeführt sind, zunehmend zu hoch seyn müssen. Vergleichen wir die den höheren Pressungen zugehörigen Temperaturen, wie sie im Art. *Dampf* nach der Mayer'schen Formel berechnet worden sind, mit den durch die französischen Akademiker gefundenen, so erhalten wir folgende Unterschiede in genäherten Werthen:

Digitized by Google

Atmosphären	Temperaturen Mayer	Akademiker	Unterschiede.
5	155° C.	153° C.	2° C.
10	185	181	4
15	205	200	5
20	221	214	7

Hieraus ergiebt sich, dafs die Formel mit einem Fehler behaftet ist, welcher durch Einführung richtiger Constanten wegfallen würde. Der Mangel an Uebereinstimmung der nach ihr berechneten Werthe mit den Pariser Messungen, die bei der Bestimmung der Constanten gar nicht, statt ihrer aber erwiesen falsche berücksichtigt wurden, beweiset also durchaus nicht gegen ihre Zulässigkeit, vielmehr ist es rücksichtlich ihrer Einfachheit und Bequemlichkeit, wie nicht minder der Richtigkeit der Principien, die bei ihr zum Grunde liegen, allerdings der Mühe werth, nach Einführung neuer Constanten zu versuchen, wie nahe die nach ihr berechneten Werthe mit den genauesten, durch Beobachtungen gefundenen übereinstimmen.

Die zweite Bemerkung betrifft die Frage, welche bereits erörtert wurde[1], ob nämlich die Elasticität des Dampfes über dem Siedepuncte des Wassers anderen Gesetzen unterliege, als unter demselben. Nach abermaliger Prüfung glaube ich dieselbe auch jetzt noch verneinen zu müssen, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil das Sieden nicht an eine gewisse Temperatur gebunden ist, sondern lediglich vom Luftdrucke abhängt, mithin auch keinen Wendepunct der Elasticitäten herbeiführen kann. Man könnte auch noch das Argument geltend machen, dafs die Wärme des Dampfes, welche seine Elasticität bedingt, eine constante Gröfse ist, sobald wir die Summe der latenten und der sensiblen nehmen, und also auch hier keine Grenze eintritt, aufser dann, wenn die latente $=0$ wird, also etwa bei 650° C. Ist aber diese Annahme gegründet, so kann auch die Formel der französischen Akademiker nicht völlig richtig seyn, da sie die Elasticitäten des Dampfes unter dem Siedepuncte nicht genau ausdrückt, vielmehr mufs man bei der Auffindung einer jeden Formel sowohl die geringsten, als auch die gröfsten Elasticitäten berücksichtigen, was auch bei spätern Versuchen geschehen ist.

1 S. Art. *Dampf.* Bd. II. S. 550.

Digitized by Google

542) Egen hielt es nicht für räthlich, auf theoretische Argumentationen eine Formel zu gründen, weil uns die eigentlichen Gesetze für das Verhalten der Wärme rücksichtlich der durch sie bewirkten Expansion noch nicht hinlänglich bekannt sind, und er zog daher vor, diese aus den ihm als die genauesten erscheinenden Messungen zu entwickeln, indem er diejenige Reihe aufsuchte, welche die Temperaturen für eine geometrische Progression der Elasticitäten bilden. Hierzu verhalf ihm die Aufsuchung folgender Differenzen:

Expansion Atmosph.	Temperaturen	Differenzen Δ	Δ'	Δ''
$\frac{1}{128}$	2°,3 C.			
$\frac{1}{64}$	13,6 —	11,3		
$\frac{1}{32}$	25,4 —	11,8	0,6	
$\frac{1}{16}$	37,9 —	12,5	0,7	0,1
$\frac{1}{8}$	51,2 —	13,3	0,8	0,1
$\frac{1}{4}$	65,5 —	14,3	1,0	0,2
$\frac{1}{2}$	81,7 —	16,2	1,8	0,8
1	100,0 —	18,3	2,1	0,3
2	121,1	21,1	2,8	0,7
4	145,0	23,9	2,8	0,0
8	171,8	26,8	2,9	0,1
16	203,1	31,3	4,5	1,6

Nimmt man die dritten Differenzen als constant an, so läfst sich hieraus eine Reihe für die Temperaturen bilden, deren erstes Glied durch a, das erste Glied der Reihe der ersten Differenz durch b, das zweite Glied der zweiten Differenz durch c und die constante Differenz durch d bezeichnet werden möge. Auf diese Weise erhält man folgende 9 Bedingungsgleichungen:

1) $37{,}9 = 2{,}3 + 36\,b + 3\,c + d$
2) $51{,}2 = 2{,}3 + 46\,b + 6\,c + 4\,d$
3) $65{,}5 = 2{,}3 + 56\,b + 10\,c + 10\,d$
4) $81{,}7 = 2{,}3 + 66\,b + 15\,c + 20\,d$
5) $100{,}0 = 2{,}3 + 76\,b + 21\,c + 35\,d$
6) $121{,}1 = 2{,}3 + 86\,b + 28\,c + 56\,d$
7) $145{,}0 = 2{,}3 + 96\,b + 36\,c + 84\,d$
8) $171{,}8 = 2{,}3 + 106\,b + 45\,c + 120\,d$
9) $203{,}1 = 2{,}3 + 116\,b + 55\,c + 165\,d$

Hieraus fand Egen durch eine einfache Methode $b = 11{,}51$; $c = 0{,}15$; $d = 0{,}40$. Eine hiernach gebildete Reihe gab mit

Digitized by Google

der gegebenen so genau übereinstimmende Werthe[1], dafs dieses zur weiteren Entwickelung der Formel aufforderte. Heifst n die Ordnungszahl eines Gliedes in der Reihe der Temperaturen, so ist:

$$t = a + \frac{n-1}{1} b + \frac{(n-1)(n-2)}{1 \cdot 2} c + \frac{(n-1)(n-2)(n-3)}{1 \cdot 2 \cdot 3} d$$

oder:

$t = (a - b + c - d) + (b - \frac{3}{2}c + \frac{11}{6}d)n + (\frac{1}{2}c - d)n^2 + \frac{1}{6}dn^3$.

Setzt man in der Reihe der Expansivkräfte das zu t gehörige Glied $= e$, das erste Glied $\frac{1}{1+\alpha t} = a'$ und den Progressions-Exponenten $= e'$, so ist (für diese geometrische Reihe)

$$e = a' \cdot e'^{n-1}$$

oder:

$$n = \frac{\text{Log. } e - \text{Log. } a'}{\text{Log. } e'} + 1 = \frac{\text{Log. } e}{\text{Log. } e'} - \frac{\text{Log. } a'}{\text{Log. } e'} + 1.$$

Um abzukürzen, sey $\frac{\text{Log. } a'}{\text{Log. } e} - 1 = r$; $\frac{\text{Log. } e}{\text{Log. } e'} = x$;

$a - b + c - d = \delta$; $b - \frac{3}{2}c + \frac{11}{6}d = \gamma$; $\frac{1}{2}c - d = \beta$; $\frac{1}{6}d = \alpha$,

wonach $n = x - r$. Dieses substituirt giebt:

$$t = \delta - (\alpha r^2 - \beta r + \gamma) r + [(3\alpha r - 2\beta) r + \gamma] x - (3\alpha r - \beta) x^2 + \alpha x^3,$$

oder auch:

$$t = \delta - (\alpha r^2 - \beta r + \gamma) r + \frac{(3\alpha r - 2\beta) r + \gamma}{\text{Log. } e'} \text{Log. } e + \frac{\beta - 3\alpha r}{\text{Log.}^2 e'} \text{Log.}^2 e + \frac{\alpha}{\text{Log.}^3 e'} \text{Log.}^3 e.$$

Es ist aber

$a = 2{,}3$; $b = 11{,}51$; $c = 0{,}15$; $d = 0{,}4$; $e' = 2$; $a' = \frac{1}{1+\alpha t}$,

folglich auch

$\alpha = 0{,}0666667$; $\beta = -0{,}325$; $\gamma = 12{,}0183333$;

$\delta = -9{,}46$; $r = -8$.

Werden diese Werthe substituirt, so erhält man

$t = 100{,}02 + 65{,}1707 \text{ Log. } e + 14{,}07 \text{ Log.}^2 e + 2{,}444 \text{ Log.}^3 e$ (I)

und es ist:

Log. 65,1707 = 1,81405; Log. 14,07 = 1,14830;

Log. 2,444 = 0,38808.

Uebergehn wir die Abänderung der Coefficienten, wodurch Egen eine zweite, die Fehler noch mehr vermindernde, Formel erhielt, und die Vergleichung der berechneten mit den beobach-

1 Die Summe der Fehler beträgt — 0,3.

Digitized by Google

teten Werthen, woraus dieses hervorgeht, so verdient bemerkt zu werden, dafs er zur schärferen Bestimmung der Coefficienten 29 Beobachtungen auswählte, die er für die genauesten hielt, sie nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete und dadurch folgende bis zur dritten Potenz gehende Gleichung erhielt:

$$t = 100 + 64{,}86106\ \text{Log.}\, e + 14{,}14528\ \text{Log.}^2 e + 2{,}50778\ \text{Log.}^3 e \ldots . \text{(III)}.$$

Als aber auch diese noch Abweichungen zeigte, die ihm zu grofs schienen, hielt er für besser, die Formel bis zur vierten Potenz auszudehnen, wonach sie allgemein ausgedrückt heifst:

$$t = 100 + s\,\text{Log.}\, e + r\,\text{Log.}^2 e + q\,\text{Log.}^3 e + p\,\text{Log.}^4 e.$$

Zur Auffindung der Coefficienten dienten die auch früher gewählten 29 Beobachtungen, und diese gaben folgende Gleichungen:

1) $3145{,}167086\,p - 1291{,}8504756\,q + 611{,}462044\,r - 232{,}8610878\,s + 9686{,}6026822 = 0$
2) $1291{,}8504756\,p - 611{,}462044\,q + 232{,}8610878\,r - 139{,}6054183\,s + 7294{,}4778232 = 0$
3) $611{,}462044\,p - 232{,}8610878\,q + 139{,}6054183\,r - 38{,}9095565\,s + 1132{,}91996 = 0$
4) $232{,}8610878\,p - 139{,}605183\,q + 38{,}9095565\,r - 44{,}6811735\,s + 2697{,}780132 = 0.$

Aus diesen Gleichungen ergeben sich folgende Coefficienten:

$s = 64{,}29512$	$\text{Log.}\, s = 1{,}8081780$
$r = 13{,}89479$	$\text{Log.}\, r = 1{,}1428520$
$q = 2{,}909769$	$\text{Log.}\, q = 0{,}4638586$
$p = 0{,}1742634$	$\text{Log.}\, p = 0{,}2412062 - 1$

wonach also die Gleichung ist:

$$t = 100 + 64{,}29512\,\text{Log.}\, e + 13{,}89479\,\text{Log.}^2 e + 2{,}909769\,\text{Log.}^3 e + 0{,}1742634\,\text{Log.}^4 e \ldots . \text{(IV)}.$$

Da die Rechnung nach der Formel (III) kürzer ist, als nach der Formel (IV), so theilen wir die Tabelle ganz mit, worin Egen die Abweichungen der nach beiden berechneten Werthe von den beobachteten zusammengestellt hat. Man übersieht bald, dafs die Beobachtungen über 100° aus den französischen (§. 534) für Atmosphären von 0,76 Meter Quecksilberdruck, die von 100° C. bis 0° aus den englischen von Dalton und Ure, die für 0° von Gay-Lussac und die für noch niedrigere Temperaturen aus den oben (§. 538) mitgetheilten entnommen sind. Hiernach kann jede einzelne leicht an den angegebenen Orten aufgefunden werden, und ebenso leicht ist es, die nach den For-

Digitized by Google

meln berechneten Werthe aus den angegebenen Unterschieden zu finden. Diejenigen der beobachteten Werthe, welche zur Bestimmung der Coefficienten dienten, sind mit einem Sternchen (*) bezeichnet.

Elasticitäten	beobacht. Temper.	Abweichungen nach Formel III.	Abweichungen nach Formel IV.
23,93 Atmosph.	223°,9 C.	— 0°,99 C.	— 0°,56 C.
22,66* —	220,4	— 0,27	+ 0,09
21,60* —	218,3	— 0,60	— 0,29
21,31 —	217,3	— 0,28	+ 0,01
20,44 —	215,1	— 0,16	+ 0,08
18,55* —	210,5	— 0,35	— 0,21
18,16* —	209,1	0,00	+ 0,13
17,13* —	206,1	+ 0,15	+ 0,24
14,53* —	198,5	— 0,08	— 0,11
13,19* —	193,7	+ 0,23	+ 0,13
11,66 —	188,4	— 0,34	— 0,25
10,60* —	183,7	+ 0,37	+ 0,16
9,89* —	180,7	+ 0,31	+ 0,09
8,11 —	172,1	+ 0,43	+ 0,13
7,61 —	169,5	+ 0,36	+ 0,06
7,39* —	168,4	+ 0,24	— 0,06
6,51 —	163,2	0,00	— 0,05
5,12* —	153,7	+ 0,30	— 0,02
4,86* —	151,9	+ 0,10	— 0,23
2,14* —	123,0	+ 0,06	— 0,13
1,00* —	100,0	0,00	0,00
28,88* engl. Zoll	98,89	+ 0,04	+ 0,05
23,60* —	93,33	+ 0,04	+ 0,12
19,00* —	87,78	— 0,38	— 0,01
12,04* —	76,67	— 0,32	— 0,15
5,76* —	60,00	— 0,35	+ 0,03
3,30* —	48,89	— 0,27	— 0,01
1,86* —	37,78	+ 0,10	+ 0,09
1,36* —	32,22	+ 0,08	— 0,01
1,17* —	29,44	+ 0,24	+ 0,10
0,72* —	21,11	+ 0,28	+ 0,03
0,52* —	15,56	+ 0,43	+ 0,09
0,365 —	10,00	+ 0,03	— 0,25
0,266 —	4,44	+ 0,34	+ 0,07
2,24* Par. Lin.	0,00	0,00	— 0,19
1,80* —	— 4,44	— 0,42	+ 0,61
1,51* —	— 6,62	— 0,14	— 0,12
1,08* —	—12,50	— 0,17	+ 0,18
0,60 —	—19,59	— 3,67	— 2,64

Digitized by Google

Wenn man die Unterschiede, welche zu 223°,9, zu — 4°,4 und zu — 19°,59 gehören, wegläfst, da die erste Messung wohl nicht genau genug seyn dürfte, bei so tiefen Temperaturen aber, als die, welcher die letzte zugehört, die verschwindend geringen Elasticitäten scharf zu messen wohl überhaupt nicht möglich seyn dürfte, und für die mittlere endlich die beiden Bestimmungen von Dalton und Ure unter sich stärker abweichen, als die Formel von dem Mittel ihrer Messungen, so sind die übrigen Abweichungen nicht bedeutend und zeugen für die Pafslichkeit der Formel, welche zugleich den Vorzug hat, dafs sie für höhere Temperaturen nicht zu widersinnigen Resultaten führt.

Mit Recht bemerkt Egen, dafs die Anwendung der Formel zur Auffindung der Elasticitäten für gegebene Temperaturen zu einer biquadratischen Gleichung führe, glaubt aber, dafs die hiernach sehr mühsame Rechnung durch eine Hülfstabelle bequemer gemacht werden könne, und zwar um so leichter, wenn die Aenderung der Elasticität für kleine Temperatur-Unterschiede bekannt sey. Um hierzu zu gelangen, differentiirt er die Formel, und findet hiernach die Aenderung der Temperatur für

1 Par. Lin. Untersch. bei 336,9 Lin. Dampfdruck = 0°,083 C.
1 — — — — 330,9 — — = 0,084
1 — — — — 324,9 — — = 0,086

wonach zugleich die Bestimmung des *Siedepunctes der Thermometer*[1] corrigirt werden kann.

543) Nach einer so reichhaltigen Bearbeitung dieses Gegenstandes kann nur noch eine spärliche Nachlese übrig bleiben. Dahin gehört eine noch nicht veröffentlichte oder mir noch nicht zu Gesicht gekommene Arbeit von Biot, worüber erst eine vorläufige Anzeige bekannt geworden ist[2]. Hieraus erfahren wir zugleich, dafs Gay-Lussac sehr genaue Messungen der Elasticitäten des Wasserdampfes zwischen — 20° bis + 100° C. angestellt und ihm die Resultate vorläufig mitgetheilt hat, aus denen und den erwähnten der französischen Akademiker es ihm gelang, eine Formel zu construiren, welche

1 Vergl. *Thermometer*. Bd. IX. S. 891.

2 L'Institut. 1833. N. XXVI. p. 222. Poggendorff's Ann. XXXI. 42. Conn. de Temps pour 1839. Compt. rend. T. VI. p. 389. Poggendorff's Ann. XLIV. 627.

Digitized by Google

die Elasticitäten des Dampfes zwischen — 20° bis + 220° mit allen diesen Messungen genau übereinstimmend ausdrücken soll. Ueber die von ihm befolgte, blofs im Allgemeinen angegebene Methode läfst sich hier nicht wohl etwas Bestimmtes mittheilen, jedoch bemerkt er, dafs die Elasticität des Dampfes nach jeder Formel nicht bis ins Unendliche, sondern nur bis 1200 Atmosphären wachsen könne[1]. Auf eine später bekannt gewordene Bemerkung von Pambour, dafs man das Verhältnifs der Elasticitäten des Wasserdampfes zu den Temperaturgraden noch nicht genau kenne, erwiderte Biot, er habe unlängst der Akademie eine dieser Aufgabe genügende Formel für die Temperaturen von — 20° C. bis + 220° C. mitgetheilt, und wir erfahren hier zugleich, dafs die Formel heifst:

$$\text{Log. } f_t = a - a_1\, \alpha_1^{20+t} - a_2\, \alpha_2^{20+t}.$$

Hierin bezeichnet f_t das Maximum der Spannkraft des Dampfes bei der Temperatur t in Centesimalgraden des corrigirten Thermometers in Millimetern der Quecksilbersäule des Barometers bei 0° Temperatur. Ferner ist

$$a = 5{,}96131330259$$
$$\text{Log. } a_1 = 0{,}82340688193 - 1$$
$$\text{Log. } a_2 = 0{,}74110951837$$
$$\text{Log. } \alpha_1 = -\,0{,}01309734295$$
$$\text{Log. } \alpha_2 = -\,0{,}00212510583$$

Die Bestimmung der Coefficienten soll nicht mehr als 4 beobachtete Werthe, 2 unter und 2 über 100° C. bedurft haben; indefs bemerkt Biot zugleich in einer Anmerkung, dafs er zuerst die Constanten bestimmt, dann durch Vergleichung mit den Beobachtungen dieselben stets mehr annähernd verbessert habe.

Wir müssen uns vorerst mit diesen kurzen Andeutungen begnügen, und erwarten, dafs sowohl Gay-Lussac seine neuen Beobachtungen, als auch Biot das Detail seiner Berechnungen mittheilt. Beiläufig möge hier noch bemerkt werden, dafs John Scott Russel[2] die verschiedenen, ihm bekannten Formeln über die Elasticitäten der Dämpfe zusammengestellt hat und

---

1 Nach der Mayer'schen Formel läfst sich die Berechnung, so weit man will, fortsetzen; ob aber die gefundenen Werthe dann auch richtig sind, das läfst sich nicht entscheiden, so lange die Theorie noch nicht absolut sicher begründet ist.

2 Edinb. Philos. Trans. 1838. L'Institut 1839. 7me Ann. N. 299.

Digitized by Google

hierdurch zu der Ueberzeugung gelangt ist, dafs die Erfahrungen mit Dalton's Hypothese sehr wohl übereinstimmen.

544) Ehe die französischen Versuche bekannt waren, gleichzeitig mit der Anstellung derselben, unternahm Schitko[1], das Verhalten des Wasserdampfes im Allgemeinen unter bestimmte Gesetze zu bringen. Hierbei legt er diejenigen Sätze zum Grunde, die er über die Ausdehnung der Körper von jeglicher Aggregatform aufgestellt hat (§. 471), und untersucht dann zuerst die Dichtigkeit des Wasserdampfes, dann die Elasticität desselben, und zwar sowohl die specifische, als auch die absolute. Unter der ersteren versteht er diejenige, welche der Dampf von gegebener Dichtigkeit zeigt, wenn er durch Wärme ausgedehnt wird; allein es liegt in der Natur der Sache, dafs sich die Dichtigkeit mit dem Wechsel der Temperatur ändert, hiernach also seine Elasticität stets eine verschiedene seyn mufs, je nach den Wärmegraden, wovon man ausgeht. Nimmt man die Dichtigkeit desselben beim Siedepuncte als Einheit, so ist (§. 471) für jeden andern Wärmegrad der Centesimalscale die *specifische Elasticität:*

$$e = (1+\mu)^{x-X} = \frac{(1+\mu)^x}{1{,}375}, \text{ und}$$

$$\text{Log. } e = x \text{ Log. } (1+\mu) - \text{Log. } 1{,}375.$$

Es soll aber nach den bekannten Bestimmungen der Ausdehnung der Luft durch Wärme Log. $(1+\mu) = 0{,}0017256$ seyn, und da Log. $1{,}375 = 0{,}1383027$ ist, so hat man

$$\text{Log. } e = 0{,}0017256\,x - 0{,}1383027.$$

Es scheint mir nicht geeignet, die hiernach von 100° bis 300° C. berechneten specifischen Elasticitäten des Wasserdampfes hier aufzunehmen. Im Allgemeinen ersieht man aus der Formel, dafs für eine arithmetische Reihe der Temperaturen die specifischen Elasticitäten der Dämpfe in einer geometrischen wachsen.

Die absolute Elasticität des Wasserdampfes betrachtet Schitko als eine Function seiner Dichtigkeit und specifischen Elasticität, und wenn daher beide für gegebene Temperaturen über dem Siedepuncte bekannt sind, so ergeben sich hieraus die Elasticitäten von selbst. Heifst nämlich die Dichtigkeit d und die

1 Wiener Zeitschrift. Bd. VI. S. 257.

Digitized by Google

specifische Elasticität e, so ist die absolute Elasticität E das Product dieser beiden Gröfsen, also

$$\varepsilon = de \text{ und } \text{Log. } E = \text{Log. } d + \text{Log. } e.$$

Werden hierin die Werthe von d (§. 552) und von e substituirt, so hat man

$$\text{Log. } E = 4\,\text{Log. } x + \text{Log. } (1 + \gamma x) + 0{,}0017256\,x - 7{,}8404207.$$

Hierbei ist die Elasticität des Wasserdampfes bei der Siedehitze als Einheit angenommen. Will man diese Gröfse auf eine andere, z. B. auf die Höhe einer Quecksilbersäule oder den Druck gegen eine gegebene Fläche reduciren, so versteht sich von selbst, dafs, wenn diese Gröfse = a gesetzt wird, die Elasticität hiernach

$$E' = aE, \text{ also } \text{Log. } E' = \text{Log. } a + \text{Log. } E$$

seyn mufs. Schitko theilt in einer Tabelle von 100° bis 200° die hiernach berechneten, mit den damals bekannten Versuchen verglichenen, Werthe mit, und da es interessant ist, die nahe Uebereinstimmung zu überblicken, so nehme ich dieselbe hier gleichfalls auf.

Temp.	Schitko	Ure	Arzberger	Christian	Schmidt	Betancourt
100° C.	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
105	1,1997	1,2120	1,1872	1,1671	1,2136	1,2356
110	1,4269	1,4372	1,4016	1,3661	1,4371	1,5074
115	1,6836	1,6882	1,6466	1,5990	1,7150	1,8033
120	1,9721	1,9845	1,9291	1,8695	2,0253	2,1606
125	2,2949	2,2953	2,2432	2,1903	2,3928	2,5550
130	2,6540	2,6737	2,5879	2,5642	2,7935	3,0000
135	3,0522	3,1206	2,9822	3,0009	3,2877	3,3291
140	3,4918	3,6235	3,4197	3,5130	3,8993	
145	3,9754		3,9089	4,1120		
150	4,5020		4,4701	4,8125		
155	5,0849		5,0423	5,4531		
160	5,7163		5,6952	6,2753		
165	6,4023		6,4141	6,6937		
170	7,1459		7,1997	7,6927		
175	7,9499		8,0316			
180	8,7677		8,9892			
185	9,7507		10,0000			
190	10,7535		11,0910			
195	11,8287		12,2724			
200	12,9794		13,5441			

Digitized by Google

Für wenige Atmosphären ist die Uebereinstimmung mit den Resultaten der Versuche hinlänglich genau, mit steigender Temperatur aber wachsen die Abweichungen so sehr, dafs die Formel danach ihre Brauchbarkeit für die praktische Anwendung verlieren mufs, denn nach ihr eilen die Temperaturen noch mehr voraus, als nach der von Arzberger, die aus dieser Ursache von den Mitgliedern der Pariser Akademie verworfen wurde. Eine Vergleichung macht dieses anschaulich. Nach den Pariser Beobachtungen gehören zu 200° C. 14,91 Atmosphären, nach der Formel aber nur 12,9794, so dafs der Unterschied fast 2 Amosphären beträgt.

545) Für die Messung der Elasticität des Dampfes bei niederen Temperaturen ist in den neuesten Zeiten auf experimentalem Wege gar nichts geschehn[1], und es ist daher um so nöthiger, hier noch einen Apparat namhaft zu machen, welchen Prechtl[2] für diesen Zweck höchst sinnreich construirt hat. Es Fig. 80. wird genügen, denselben nur nach seinen wesentlichsten Elementen anzudeuten, weil das Einzelne dann verschiedener Modificationen fähig ist. Der Haupttheil besteht aus einer etwa zwei Linien weiten Glasröhre, welche in ihrer Mitte so umgebogen ist, dafs ihre beiden Schenkel in einem Abstande von 1 bis 2 Zoll von einander parallel in die Höhe gehen. Der eine Schenkel derselben wird wie eine Barometerröhre zugeblasen, der andere in eine feine Spitze ausgezogen; dann wird so viel Quecksilber hineingebracht, als erforderlich ist, den einen Schenkel und die Krümmung auszufüllen, und dieses wird so ausgekocht, wie es bei Barometern üblich ist. Hierauf bringt man in den andern Schenkel eine hinlängliche Quantität Wasser, die nicht zu gering seyn darf, läfst dieses so lange sieden, bis kein tropfbarflüssiges Wasser mehr vorhanden ist, die Dämpfe aber sämmtlich aus der Spitze entwichen sind, und bläst diese an der Lampe zu, damit auch dieser Schenkel völlig luftleer werde. Diese so zubereitete und vertical aufgestellte Röhre mufs sonach zwei Quecksilbersäulen zeigen, deren eine um so viel kürzer ist, als die der jederzeitigen Wärme proportionale Elasticität des Wasserdampfes beträgt. Immerhin wird es am besten seyn,

1 Dieses gilt nur, insofern die §. 543 erwähnten Messungen von Gay-Lussac noch nicht bekannt geworden sind.

2 Wiener Zeitschrift. Bd. I. S. 383.

Digitized by Google

dafs so wenig Wasser als möglich in dem einen Schenkel bleibe, denn in diesem Falle zeigt sich bei verminderter Temperatur blofs ein geringer, an den inneren Wandungen desselben haftender Niederschlag; ist aber mehr darin zurückgeblieben, so bildet sich ein kleiner Wassercylinder auf der Oberfläche, dessen Druck bei den künftigen Messungen corrigirt werden mufs. Obgleich dieses mühsam ist, so scheint mir doch hierin nur eine geringe Fehlerquelle zu liegen, eine weit gröfsere dagegen ist in dem Einflusse zu suchen, welchen die Feuchtigkeit im Innern des einen Schenkels auf die Capillarität ausübt. Auf welche Weise dieser Fehler zu finden und zu corrigiren sey, ist schwer anzugeben, da hierüber keine genügenden, obendrein die eigenthümliche, sehr bedingend einwirkende Beschaffenheit des gewählten Glases einschliefsenden Erfahrungen vorhanden sind. In Ermangelung eines besseren Vorschlages möchte ich rathen, die gekrümmte Röhre, so lange beide Schenkel noch offen sind, mit etwas Quecksilber zu füllen, den einen Schenkel inwendig zu befeuchten und den Einfluſs, welchen dieses auf die Capillarität hat, aus längere Zeit fortgesetzten Messungen zu ermitteln. Sollte sich die Capillarität in dem einen Schenkel nach dem Auskochen ändern, so liefse sich dieser Unterschied aus der vor und nach dem Auskochen genau gemessenen Krümmung der Quecksilberoberfläche vielleicht annähernd berechnen[1], wobei ein etwas gröfserer Aufwand von Zeit und Mühe nicht in Betrachtung kommt, weil die einmal gefundene Gröfse, als constanter Fehler, bei allen künftigen Beobachtungen blofs eine einfache Addition oder Subtraction erfordern würde. Nach Prechtl sollen die Schenkel der Röhre nur etwa 12 Zoll Länge haben, und dieses genügt, um die Elasticität des Wasserdampfes in mittleren Temperaturen zu messen; es liegt indefs nicht aufser dem Bereiche der Möglichkeit, ja es ist sogar nicht einmal sehr grofsen Schwierigkeiten unterworfen, diese Messungen durch künstliche Erwärmungsmittel bis zum Siedepuncte des Wassers auszudehnen, wobei der Apparat noch den grofsen Vortheil gewährt, dafs sich mit demselben die Elasticität des Wasserdampfes bis zu den tiefsten Graden der natürlichen Kälte messen läfst, wenn die Menge des im einen Schenkel befindlichen Wassers nicht genügt, um einen am Rande festsitzenden

1 Vergl. Art. *Meteorologie*. Bd. VI. S. 1838.

Digitized by Google

Eisring zu bilden, oder dieser sich durch die Oscillationen der Quecksilbersäule losstofsen läfst. Mit diesem Instrumente liefse sich dann auch eine Vermuthung Biot's[1] prüfen, wofür die bisherigen Messungen nicht hinreichen (§. 543). Dieser Gelehrte glaubte nämlich gefunden zu haben, dafs gegen 0° C. Temperatur, in Folge der eintretenden Erstarrung des Wassers, eine kleine, aber doch merkliche, Aenderung der Elasticität des Dampfes eintrete, eine Erscheinung, die einer andern bekannten analog seyn würde, wonach etwas Salz, zum Wasser hinzugesetzt, die Spannkraft des gebildeten Dampfes vermindert (§. 526).

Dafs die angegebene zweischenklige Röhre so aufgerichtet stehn müsse, um den Unterschied der Höhen beider Quecksilbersäulen nach einer genau horizontalen Ebene scharf zu messen, versteht sich von selbst. Prechtl beschreibt eine hierzu geeignete Vorrichtung, wie die Röhre montirt seyn müsse, um den Unterschied der Höhen scharf zu messen, allein ich übergehe dieses, weil dem geübten Physiker, für welchen diese Apparate allein bestimmt seyn können, die verschiedenen Mittel, dieses zu erreichen, hinlänglich bekannt sind. Dahin gehört die hier genannte Mikrometerschraube, man könnte aber auch ein auf Glas geätztes Mikrometer anwenden und dieses mit Fernrohr, Loupe oder Mikroskop u. s. w. verbinden, endlich aber zur Correction einer möglichen Abweichung der zum Messen dienenden Linie die Röhre so montiren, dafs sie sich um ihre verticale Axe drehen liefse. Sehr wesentlich ist, für eine hinlänglich lange Zeit constante Temperatur und deren genaue Messung Sorge zu tragen. Das Erstere läfst sich nur durch eine anhaltend unveränderliche Wärme der Umgebung erreichen, für Letzteres schlägt Prechtl ein empfindliches Thermometer mit langem Cylinder vor, um die den Röhren in ihrer beträchtlichen Länge eigenthümliche Temperatur zu messen, und die ganzen Grade dieses Thermometers müfsten dann wieder zur Erreichung gröfserer Schärfe in mehrere Theile getheilt seyn[2]. Endlich bemerkt Prechtl mit Recht, dafs der Apparat sehr

1 Compt. rend. T. VI. p. 389. Poggendorff's Ann. XLIV. 627.

2 Der Apparat gewinnt an Brauchbarkeit dadurch, dafs er eine weit getriebene Schärfe der Messungen gar nicht erfordert, sobald nur der Einfluss der Capillarität corrigirt, für lothrechten Stand und ein richtiges Thermometer gesorgt worden ist. Alles andere läfst sich durch die so leicht mögliche Vervielfältigung der Beobachtungen erreichen.

Digitized by Google

geeignet sey, dem Dilettanten die mit der wachsenden Temperatur zunehmende Elasticität des Wasserdampfes anschaulich zu machen. Uebrigens liefsen sich auch die Spannungen der Dämpfe sonstiger Flüssigkeiten mit ähnlichen Apparaten messen, wie zu bemerken kaum nöthig ist.

546) Behalten wir die im Art. *Dampf* gewählte Ordnung bei, so würde erfordert werden, die neueren Untersuchungen über die Elasticität des *Alkoholdampfes* hier anzureihen; allein es sind mir keine Messungen derselben bekannt geworden, aufser dafs Gay-Lussac (§. 543) versichert, er habe solche gleichfalls angestellt, worauf dann Biot versuchte, seine Formel für die Elasticitäten des Wasserdampfes auch diesen anzupassen, was mit genügendem Erfolge geschehn seyn soll. Bis diese Resultate näher bekannt werden, müssen wir uns mit dem begnügen, was im genannten Artikel enthalten ist, wo jedoch (S. 359) aus Versehen die bei der Tabelle zum Grunde liegende Formel fehlt. Diese heifst:

$$\text{Log. } e = 5{,}029065 + \text{Log. } (213 + t) - \frac{1666{,}7}{213 + t},$$

worin e die Elasticität nach Pariser Zollen der Quecksilbersäule und t die Temperaturen in Graden der achtzigtheiligen Scale bezeichnen. Ebenso wenig sind die früheren Versuche über die Elasticität des *Schwefelätherdampfes*, des *Petroleumdampfes* und des *Terpentinspiritusdampfes* durch neuere vermehrt worden, wohl aber fand dieses beim Schwefelkohlenstoff statt.

547) Ueber die Elasticität des *Schwefelkohlenstoff-Dampfes* haben wir eine schätzbare Untersuchung durch Marx[1] erhalten. Allerdings sind die früheren bereits erwähnten Messungen von Despretz, Cluzel, Berzelius und Marcet, wozu noch die von mir übersehenen von Clement und Desormes[2] kommen, keineswegs von hinlänglicher Genauigkeit, um ein naturgemäfses Gesetz darauf zu gründen, und überhaupt glaube ich aus vielen Erfahrungen schliefsen zu müssen, dafs die Beobachtung des Sinkens der Quecksilbersäule, wenn man in die Torricelli'sche Leere einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit bringt,

1 Schweigger's Journ. LXII. 460.
2 G. XIII. 89.

Digitized by Google

nie genaue Resultate giebt[1]. Die Bestimmungen von Caignard de la Tour für sehr hohe Temperaturen, die er durch die Compression der Luft in krummgebogenen Glasröhren erhielt[2], können auf keinen hohen Grad von Genauigkeit Ansprüche machen.

Der zu diesen neuen Messungen dienende Apparat und die befolgte Methode lassen sich mit wenigen Worten deutlich machen. Marx bediente sich eines gewöhnlichen Flaschenbarometers ab, dessen etwa 1,3 Lin. weite Röhre bis über 40 Zoll verlängert war. Nach dem bei dieser Länge beschwerlichen Auskochen wurde dieses Barometer, dessen aufwärts gebogene Flasche etwa 2 Z. hoch und 1,5 Z. weit war, auf einem mit der in Zoll und Linien getheilten Scale versehenen Brete befestigt und dieses an einem Stative lothrecht aufgehangen. Ein mit Sorgfalt angestellter Versuch, die Flasche durch einen Kork, in welchem die Thermometerröhre stecke, deren Kugel in den Schwefelkohlenstoff herabging, luftdicht zu verschliefsen, mifslang ungeachtet des Ueberbindens mit gefirnifster Leinwand und Thierblase; es blieb also kein Mittel übrig, als die Oeffnung der Flasche in eine feine Spitze auszuziehn diese beim Sieden des Schwefelkohlenstoffs zuzublasen, und das zum Messen der Temperatur dienende Thermometer neben dem Gefäfs des Barometers in das zum Erwärmen oder Erkälten dienende Wasser zu senken[3]. Zur Erwärmung der Flasche des Barometers diente ein Metallgefäfs mit Wasser, in welches die Flasche gesenkt war; dieses Gefäfs aber befand sich wieder in einem andern gröfseren, gleichfalls mit Wasser gefüllten, welches auf einem allmälig geheizten Windofen stand. Sollte die Temperatur unter die der Umgebung herabgebracht werden, so wurde

Fig. 81.

1 Vergl. Art. *Dampf.* Bd. II. S. 341.

2 Vergl. Art. *Dampf.* Bd. II. S. 280.

3 Man erhält auf diese Weise die Temperaturen ebenso genau, als wenn man das Thermometer in die Flüssigkeit selbst taucht, mufs dann aber die zum Erwärmen dienende Flüssigkeit abwechselnd erwärmen und erkälten, bis jede Veränderung seiner Temperatur, die aufserdem nicht grofs seyn darf, das Thermometer sowohl, als auch die Quecksilbersäule sinken oder steigen macht. Ist dieses einige Male erfolgt und werden dann beide stationär, so kann man von der Gleichheit der beide afficirenden Temperatur überzeugt seyn; allein das Verfahren kostet unglaublich viel Zeit.

Digitized by Google

das Wasser im gröfseren Gefäfse durch Schnee erkältet, für die Versuche unter dem Gefrierpuncte des Wassers aber diente eine kaltmachende Mischung in dem Gefäfse, worin sich die Flasche und das Thermometer befanden[1].

Die erforderlichen Correctionen waren zuerst die Capillarität, welche nach der Vergleichung mit einem guten Heberbarometer 0,82 Par. Linien betrug, dann die Gefäfscorrection, welche aus einer vorläufigen Messung der Tiefe, bis zu welcher das Quecksilber in der Flasche sank, wenn es in der Röhre 3 Zoll stieg, entnommen wurde. Eine dritte Correction für die Ausdehnung der Quecksilbersäule durch ungleiche Wärme und eine vierte für den nicht eingetauchten Theil der Thermometerröhre wurden weggelassen, die letztere von diesen gewifs mit Recht, weil sie zu unbedeutend und überhaupt wohl kaum genau bestimmbar ist, die erstere aber war, wie Marx selbst bemerkte, sicher nicht ohne merkbaren Einflufs[2]. Bei den beiden Versuchsreihen, deren eine die aufsteigende, die andere die absteigende heifsen kann, wurde für je halbe Grade nach R. die Höhe der Quecksilbersäule abgelesen, und zwar von 7° R. an bis 47°,5, worauf dann das aus beiden entnommene Mittel als Grundlage der Berechnung diente, die nach der Mayer'schen Formel angestellt wurde. Diese heifst bekanntlich

$$\text{Log. } e = A + \text{Log. } (213 + t) - \frac{B}{213 + t},$$

1 Leider sind diese, bis — 7° R. herabgehenden Versuche etwas übereilt worden, denn sie dauerten nur eine halbe Stunde, und es konnten daher das Thermometer und die Flasche nicht gleiche Temperaturen annehmen. Da genaue Messungen der Elasticitäten des Dampfes bei tiefen Thermometergraden von grofser Wichtigkeit sind, so bemerken wir, dafs die kaltmachende Mischung nicht in das innere Gefäfs gebracht werden mufste, vielmehr wäre es ein Leichtes gewesen, dieses mit Weingeist zu füllen, im äufseren aber die kaltmachende Mischung zu bereiten, die von Zeit zu Zeit erneuert werden konnte.

2 Marx bemerkt, dafs diese Correction bei früheren Versuchen, auch den meinigen über die Elasticität der Dämpfe des Schwefeläthers (s. oben Bd. II. S. 867), weggelassen worden sey. Allerdings war man früher hierin nicht so genau, und ich selbst corrigirte bei den erwähnten Versuchen falsch, indem ich die mittlere Wärme zwischen der der Flasche des Barometers und der der äufseren Umgebung nahm. Kennt man die Wärme der beiden Enden einer Säule, so läfst sich nach §. 294 die Temperatur der ganzen hinlänglich genau finden.

Digitized by Google

worin e die Elasticität in Par. Linien, t die Grade des Thermometers nach R. und A nebst B zu bestimmende Constanten bezeichnen. Letztere ergaben sich in genäherten Werthen aus zwei ziemlich weit von einander liegenden Messungen bei 15°,5 und 40°, indem diese in die Formel substituirt wurden. Hiernach ist

$$\text{Log. } 126{,}5 = A + \text{Log. } 228{,}5 - \frac{B}{228{,}5},$$

$$\text{Log. } 367{,}0 = A + \text{Log. } 253{,}0 - \frac{B}{253{,}0}$$

und also A = 4,06380; B = 987,25. Durch eine schärfere Berechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden indefs die Coefficienten näher bestimmt und gaben dann die Formel

$$\text{Log. } e = 4{,}0653887 + \text{Log. } (213 + t) - \frac{987{,}5164}{213 + t}.$$

Zur Auffindung der Formel wurden blofs die Beobachtungen von 7° R. bis 47°,5 genommen, weil die tiefer liegenden aus angegebenen Gründen zu wenig genau zu seyn schienen. Die nachstehende Tabelle enthält die beobachteten und die berechneten Elasticitäten in Pariser Linien und die ihnen zugehörigen Temperaturen nach der achtzigtheiligen Scale. Die Unterschiede ergeben sich hiernach von selbst.

Temperat.	Elasticitäten beobacht.	berechn.	Temperat.	Elasticitäten beobacht.	berechn.
— 7° R.	32,00 P.L.	38,60 P.L.	10° R.	96,62 P.L.	96,67 P.L.
— 6	38,00	40,81	11	101,12	101,41
— 5	39,00	43,23	12	106,75	106,80
— 4	40,36	45,78	13	111,75	112,18
— 3	44,00	48,43	14	117,79	117,80
— 2	48,60	51,22	15	123,50	123,61
— 1	55,50	54,15	16	129,37	129,72
0	58,50	58,41	17	135,75	136,01
1	60,25	60,42	18	142,25	142,56
2	63,30	63,79	19	148,81	149,40
3	65,10	65,76	20	156,25	156,43
4	71,00	70,95	21	163,52	163,75
5	75,00	74,81	22	171,29	171,17
6	78,00	78,80	23	179,12	176,36
7	83,24	82,99	24	187,62	187,70
8	87,50	87,37	25	196,37	196,24
9	91,62	91,92	26	205,12	205,08

Digitized by Google

Tempe-rat.	Elasticitäten beobacht.	berechn.	Tempe-rat.	Elasticitäten beobacht.	berechn.
27° R.	213,75 P.L.	213,77 P.L.	38° R.	339,12 P.L.	339,20 P.L.
28	224,37	223,79	39	354,87	353,17
29	233,35	233,62	40	367,62	367,56
30	243,13	243,94	41	382,37	382,24
31	253,88	254,47	42	396,86	397,41
32	264,37	265,41	43	414,62	413,20
33	275,87	276,75	44	431,20	429,10
34	287,37	288,45	45	447,00	446,05
35	299,87	300,38	46	462,12	463,38
36	312,12	313,06	47	482,00	481,09
37	325,62	326,02	47,5	494,00	490,18

548) Zur Ermittelung der Elasticität des *Quecksilberdampfes* unter dem Siedepuncte dieses Metalles hat Avogadro[1] eine Reihe von Versuchen angestellt, die zwar nicht in jeder Hinsicht vollkommen, aber doch insofern sehr schätzbar sind, als sie eine wesentliche Lücke in diesem Gebiete der Wissenschaft ausfüllen und ihre Resultate sich an andere bereits ausgemachte Thatsachen anknüpfen lassen. Hierbei geht Avogadro von dem bekannten Satze aus, dafs das Quecksilber bei 360° des Quecksilberthermometers oder bei 350° des Luftthermometers[2] siede und seine Dämpfe dann also eine Spannung gleich dem atmosphärischen Drucke oder einer Quecksilbersäule von 0,76 Meter haben. Ebenso ist wohl erwiesen, dafs die Dämpfe des Quecksilbers bis zu 100° C. noch keine merkliche Elasticität ausüben, und die Messungen konnten daher erst mit dieser Temperatur beginnen.

---

1 Mém. de l'Acad. de Turin. T. XXXVI. Ann. de Chim. et Phys. T. XLIX. p. 369. Poggendorff's Ann. XXVII. 60.

2 Avogadro redet in Beziehung auf diesen Unterschied stets nur von einer wegen *ungleicher Ausdehnung des Glases* erforderlichen Correction; allein diese ist vorzugsweise wegen der ungleichen, mit den Temperaturen wachsenden Ausdehnung des Quecksilbers erforderlich, und müfste sogar additiv seyn, wenn sie sich auf die Ausdehnung des Glases allein bezöge, statt dafs sie subtractiv ist. Heifsen nämlich die gemessenen Grade des Quecksilberthermometers T, die corrigirten T', der Coefficient der kubischen Ausdehnung des Quecksilbers k, des Glases k', so wäre

$$T' = T\,(1 - k + k').$$

Die Ausdehnung des Glases war übrigens in den durch Dulong und Petit gefund. Resultaten schon mit begriffen. S. Art. *Ausdehnung*. Bd. I. S. 599.

Digitized by Google

Auf die gewöhnliche Weise mit Dampf im luftleeren Raume zu experimentiren war wegen der erforderlichen hohen Temperatur nicht möglich, und es blieb daher nur das Mittel übrig, den erzeugten Quecksilberdampf mit Luft zu verbinden und nach Abzug des Druckes der letzteren den des ersteren aus der gemessenen Gröfse des gemeinschaftlichen Druckes zu ermitteln. Der gebrauchte Apparat bestand aus einem umgekehrten Heber, dessen einer längerer Schenkel offen, der andere kürzere aber mit einer Kugel versehn war. In demselben befand sich Quecksilber, welches die Kugel so weit füllte, dafs auch bei der Ausdehnung der Luft durch Wärme die Luft und die mit ihr vereinten Quecksilberdämpfe nicht völlig aus der Kugel getrieben wurden, und es blieb vielmehr stets eine hinlänglich grofse Oberfläche des Quecksilbers, um die über ihr befindliche Luft völlig mit Quecksilberdampf zu sättigen. Vor allem mufste daher zuvor ausgemittelt werden, um wie viel die durch Wärme ausgedehnte Luft vor der Aufnahme der Quecksilberdämpfe, also bis zum Siedepuncte des Wassers erhitzt, das Quecksilber in der längeren, mit einer feinen Scale versehenen Röhre in die Höhe trieb, um hieraus, mit Rücksicht auf den wachsenden Druck der verlängerten Quecksilbersäule und das Sinken des Quecksilberniveaus in der Kugel, die Wirkung der Luft für sich allein zu finden. Dafs die in der Kugel befindliche Luft durch salzsauren Kalk gehörig ausgetrocknet und das Quecksilber vor dem Einbringen durch gehöriges Erhitzen von aller Feuchtigkeit befreiet worden war, darf kaum bemerkt werden. Der Apparat wurde daher in siedendes Wasser getaucht, die Höhe, bis zu welcher das Quecksilber in der längeren Röhre getrieben worden war, gemessen, und somit nach den erforderlichen Correctionen die Wirkung der Luft für sich allein bestimmt. Die Erwärmung für die höheren Grade geschah durch Eintauchen des ganzen Apparates bis über die Kugel in Olivenöl, ein zugleich in dieses eingesenktes Thermometer gab die Temperatur an, und indem die Hitze dieses Oelbades bis 300° C. stieg, wurde die Höhe der Quecksilbersäule im offenen Schenkel der Röhre an einer messingnen Scale gemessen und aufgezeichnet; die so erhaltenen Bestimmungen bildeten also eine aufsteigende Reihe. Nachdem die angegebene Höhe erreicht war, erkaltete der Apparat; die den Thermometergraden zugehörenden Höhen der Quecksilbersäule wurden gleichfalls aufge-

Digitized by Google

zeichnet, dieses gab eine absteigende Reihe, und die Vereinigung beider zu einem Mittelwerthe sollte dazu dienen, die ungleiche Erwärmung des Thermometers und der Kugel aufzuheben[1]. Von der beobachteten Expansion mufste die der Luft allein abgezogen werden, dann war eine Correction für die Verlängerung der Quecksilbersäule durch Wärme und eine zweite für den durch die verlängerte Quecksilbersäule vermehrten Druck auf die in der Kugel enthaltenen expansiblen Flüssigkeiten erforderlich.

Uebergehn wir die Angabe der einzelnen, hierzu erforderlichen Berechnungen, so ergaben sich aus den gemessenen Gröfsen folgende Resultate. Bezeichnet L die Länge der durch die vereinte Wirkung der Luft und des Dampfes gehobenen Quecksilbersäule, l die Wirkung der Luft für sich allein, so ist L — l die der Elasticität der Quecksilberdämpfe allein zukommende Gröfse. Heifst dann P der gesammte Druck der elastischen Flüssigkeiten, p der des Quecksilberdampfes allein, so giebt folgende Proportion:

$$L : L - l = P : p$$

die Gleichung

$$p = \frac{(L-l).P}{L} = P\left(1 - \frac{l}{L}\right).$$

Die Versuche gaben folgende Werthe für p in Millimetern, wenn t Centesimalgrade bezeichnet:

t = 230; 240; 250; 260; 270; 280; 290.
p = 58,01; 80,02; 105,88; 133,62; 165,22; 207,59; 252,51.

Bei 300° war die Elasticität 309,40; allein da dieses Resultat nicht durch zwei Beobachtungen, eine bei steigender und eine andere bei abnehmender Temperatur, gefunden worden ist, so wird es hier weggelassen. Bei Temperaturen unter 230° C. zeigte sich die Spannung des Quecksilberdampfes so gering, dafs keine sichere Bestimmung zu erhalten war.

549) Die nächste Aufgabe war, für diese Elasticitäten des Quecksilberdampfes, sowohl die hier angegebenen, als auch die

---

1 Wie im vorigen §. angegeben wurde, genügt dieses Verfahren zu dem beabsichtigten Zwecke nicht, sondern man mufs sich der langwierigen Mühe unterziehn, durch stets abnehmende Schwankungen beider Mefsapparate die völlige Coincidenz zu erhalten.

Digitized by Google

dem Siedepuncte desselben zugehörige, eine empirische Formel aufzufinden. Avogadro wählt hierzu die bekannte:

$$e = (1 + at)^m,$$

worin e das Maximum der Spannkraft gegen die als Einheit angenommene der atmosphärischen Luft (= 0,76 Meter Quecksilberhöhe); t die Temperatur von der des siedenden Wassers an; a und m durch Versuche zu bestimmende Constanten bezeichnen. Werden letztere durch die beiden Extreme, für 230° und 290° bestimmt, und nimmt man ein Temperaturintervall von 100 Graden C. zur Einheit, so wird a = 0,4548 und m = 2,875. Die beobachteten und berechneten Werthe stimmen hiernach nahe genug überein, allein die Formel

$$e = (1 + 0{,}4548 . t)^{2{,}875}$$

giebt $e = 0$ für $t = -\frac{1}{0{,}4548}$, also für etwa — 2,2... oder für etwa 220° unter dem Siedepuncte des Quecksilbers, also für 140° C. über dem Gefrierpuncte des Wassers, und doch zeigen Faraday's Versuche[1], dafs sich bei weit niedrigeren Temperaturen Quecksilberdampf bildet, welcher nothwendig einige, wenn auch nur eine geringe Elasticität haben mufs. Dieses Hindernifs wird beseitigt, wenn man Laplace's Formel mit der ihr durch Biot gegebenen Erweiterung[2] wählt. Bezeichnet A die Spannkraft der Flüssigkeit für die Siedehitze, so ist der allgemeine Ausdruck:

$$e = A . \alpha^t + \beta t^2 + \gamma t^3 + ...$$

oder

$$\text{Log.}\, e = \text{Log.}\, A + (t + \beta t^2 + \gamma t^3 + ...)\ \text{Log.}\, \alpha$$

und einfacher

$$\text{Log.}\, e = \text{Log.}\, A + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 + ...,$$

die man auf so viele Glieder ausdehnen kann, als nöthig scheint. Avogadro nimmt als Einheit der Elasticität den atmosphärischen Druck von 0,76 Meter, das Intervall der Temperatur = 100° und, um den Zeichenwechsel der verschiedenen Potenzen von t zu vermeiden, t für Temperaturen unter 100° C. positiv. Da aber $\text{Log.}\, 1 = 0$ ist, so wird die Formel:

---

1 S. Art. *Verdunstung*. Bd. IX. S. 1722.
2 S. Art. *Dampf*. Bd. I. S. 341 u. 329.

Digitized by Google

$$\text{Log.}\, e = a\,t + b\,t^2 + c\,t^3,$$

weil 3 Glieder völlig genügen. Statt alle 7 gefundenen Werthe zur Bestimmung der Coefficienten zu benutzen, werden hierzu nur die beiden äufsersten Beobachtungen und die für 260° benutzt, durch deren Combination die Constanten folgende Werthe erhalten:

$$\text{Log.}\, e = -\,0{,}64637\,t + 0{,}075956\,t^2 - 0{,}18452\,t^3.$$

Die hiernach berechneten Werthe weichen nur um 1 bis 2 Millimeter von den beobachteten ab, was als Beobachtungsfehler gelten kann. Die Formel giebt keinen Werth der Elasticität $= 0$, auch kein Minimum derselben, denn die Gleichung für das Minimum:

$$0 = -\,0{,}64637 + 0{,}075956 \cdot 2t - 0{,}18452 \cdot 3t^2$$

giebt für t einen unmöglichen Werth. Für den Schmelzpunct des Eises erhält man

$$e = 0{,}00000000011208 \text{ Atmosph.} = 0{,}00000008518 \text{ Millim.},$$

welche Gröfse sich offenbar nicht messen läfst. Ebenso ergiebt sich die Spannkraft des Quecksilberdampfes bei der Siedehitze des Wassers:

$$e = 0{,}00003889 \text{ Atmosph.} = 0{,}02944 \text{ Millim.}$$

und diese geringe Gröfse zeigt daher, dafs die Elasticitäten der Quecksilberdämpfe bis zu dieser Temperatur gar keinen Einfluſs äufsern, also namentlich auch das *Barometer* nicht afficiren können[1].

In der Formel beträgt das durch t bezeichnete Intervall der Temperatur 100 Centesimalgrade; wollte man sie aber für einzelne Grade umwandeln, so dürfte man nur die Coefficienten mit 100 und dessen Potenzen dividiren, und erhielte dann:

$$\text{Log.}\, e = -\,0{,}0064637 \cdot t + 0{,}0000075956 \cdot t^2 - 0{,}00000018452 \cdot t^3,$$

die Grade der Temperatur gleichfalls vom Siedepuncte des Quecksilbers oder von 360° C. an positiv genommen. Uebrigens mufs noch bemerkt werden, dafs hierbei stets von Graden des Quecksilberthermometers die Rede ist. Avogadro zeigt, wie man die Formel auch für das corrigirte oder das Luftthermometer abändern könne, allein es ist leichter, die ge-

1 Vergl. Art. *Meteorologie*. Bd. VI. S. 1852.

Digitized by Google

messenen Grade nach der oben[1] gegebenen Tabelle zu corrigiren. Die folgende Tabelle enthält die den Temperaturen zugehörenden Elasticitäten bis zum Siedepuncte des Quecksilbers, oder bis 360° des uncorrigirten Thermometers, wofür die Spannung 1 Atmosphäre oder 760 Millim. beträgt.

	Elasticitäten			Elasticitäten	
Temperat.	Atmosph.	Millim.	Temperat.	Atmosph.	Millim.
100° C.	0,00004	0,03	230° C.	0,07633	58,01
110	0,00009	0,07	240	0,10349	78,65
120	0,00022	0,16	250	0,13655	103,78
130	0,00047	0,35	260	0,17582	133,62
140	0,00096	0,73	270	0,22145	168,30
150	0,00188	1,43	280	0,27355	207,90
160	0,00343	2,61	290	0,33225	252,51
170	0,00603	4,58	300	0,39780	302,33
180	0,01015	7,71	310	0,47073	357,75
190	0,01638	12,45	320	0,55181	419,38
200	0,02539	19,30	330	0,64261	488,38
210	0,03790	28,80	340	0,74523	566,37
220	0,05466	41,54	350	0,86286	655,77

550) Die Elasticitäten einiger Dämpfe werden mitunter gelegentlich und meistens nur in genäherten Bestimmungen bei der Angabe ihrer Dichtigkeiten erwähnt, allein es scheint mir nicht geeignet, hier weiter auf diese Angaben einzugehn. Ebenso findet ein gewisses Verhältnifs zwischen den Dichtigkeiten und den Elasticitäten der Dämpfe statt, so dafs sich die letzteren aus den ersteren ableiten liefsen, wenn es der Mühe werth wäre, dieses Problem zum Gegenstande weiterer Untersuchungen zu machen. Manche Körper, namentlich Metalle, verdampfen allerdings in sehr grofser Hitze, allein es dürfte sobald nicht möglich seyn, weder die Elasticität, noch auch die Dichtigkeit dieser Dämpfe, ja sogar nur die Temperatur der beginnenden Verdampfung mit einiger Sicherheit zu bestimmen. Aufser dem, was schon früher hierüber bekannt war, ist neuerdings auch die bisher bezweifelte Verdampfbarkeit des *Titans* in der Hitze der Schmelzöfen durch Zincken factisch

1 S. Art. *Thermometer*. Bd. IX. S. 959.

Digitized by Google

erwiesen worden[1]. Uebrigens zeigen sich auch hierbei merkwürdige Gesetze. So fand Fournet[2] durch eigens angestellte Versuche, dafs reines Blei in starker Weifsglühhitze bedeutend verdampft, Bleioxyd und Bleierz dagegen nicht; doch dürfte wohl kein Körper vorhanden seyn, welcher der Einwirkung einer sehr gesteigerten Hitze des Knallgasgebläses zu widerstehn vermöchte. Fournet's Versuche über die Verdampfung der Alliagen bieten gleichfalls viel Interessantes dar, auch hat Jefery ein Mittel aufgefunden, die Metalldämpfe bei den Hohöfen zu condensiren[3], was jedoch alles hier nur im Vorbeigehn berührt werden kann. Endlich ist auch wiederholt bemerkt worden, dafs sich keine scharfe Grenze zwischen den Dämpfen und Gasen ziehn läfst[4], und zwar aus dem Grunde, weil eine grofse Zahl der letzteren durch vermehrten Druck und verminderte Temperatur bereits *tropfbar-flüssig* gemacht wurde, woraus eine Aehnlichkeit derselben mit den Dämpfen unverkennbar hervorgeht. Die hierüber früher bekannten, bereits erwähnten[5] Versuche von Faraday sind durch spätere von Niemann[6] nicht unbedeutend vermehrt worden, welcher für die nämlichen Gase sehr ähnliche Werthe erhielt, als Faraday, und aufserdem noch einige andere bestimmte. Die von ihm gefundenen Resultate des Ueberganges ausder Gasform in die Form der tropfbaren Flüssigkeit unter den angegebenen Pressungen in Atmosphären und bei Temperaturen nach der hunderttheiligen Scale enthält folgende Tabelle.

---

1 Poggendorff's Ann. XXVIII. 160.

2 L'Institut. 1834. N. 49. Ann. de Chim. et Phys. T. LV. p. 412.

3 Dingler's polyt. Journ. Th. XVIII. S. 19.

4 Vergl. Art. *Dampf.* Bd. II. S. 279 u. §. 569.

5 S. Art. *Gas.* Bd. IV. S. 1020.

6 Brandes Archiv. Th. XXXVI. S. 175. Fechner Repertorium. Th. I. S. 180.

Digitized by Google

	Temper.	Druck
Ammoniak	12°,5 C.	6,5 bis 7
Chlorgas	12,5	8,5
	0,0	6,5
Euchlor	15,0	8,75
Chlorige Säure . . .	12,5	60,0
Salzsaures Gas	12,5	40,0
	0,0	33,0
Schwefligsaures Gas . .	12,5	3 ungefähr
Schwefelwasserstoffsäure	12,5	58,0
	0,0	54,0
Kohlensäure	0,0	40,0
	12,5	58 bis 60
Cyan	12,5	4

551) Wenden wir uns zu den Untersuchungen über die Dichtigkeit der Dämpfe und zwar zunächst des Wasserdampfes[1], so ist hierüber allerdings noch Einiges nachzutragen. Die wichtigsten früheren Messungen, die von Gay-Lussac und meine eigenen, gaben für das Verhältnifs zwischen Dampf und Luft bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke jene 10:16, diese 10:15,2242, so nahe übereinstimmend, dafs man seitdem die erste Bestimmung, theils wegen der überwiegenden Autorität, theils wegen der grofsen Bequemlichkeit der Rechnung, allgemein angenommen hat. Bedeutend kann dieselbe von der Wahrheit nicht abweichen, denn sonst müfste sich dieses bei den zahlreichen Anwendungen, die man seitdem von dieser Gröfse gemacht hat, schon herausgestellt haben, und wollte man auch einen Zweifel darauf gründen, dafs ein Verhalten in der Natur schwerlich auf so einfache Zahlenbestimmungen zurückzuführen sey, so könnte man doch nicht wohl anders, als das Mittel aus den beiden Bestimmungen nehmen, was dann das wenig abweichende Verhältnifs 10:15,60 geben würde. Liegt nun zwar die Wahrscheinlichkeit der gröfseren Genauigkeit wegen der angewandten Methode auf der Seite meiner eigenen Versuche, so wird man sich doch von der Wahrheit nicht merklich entfernen, wenn man die bequemere

1 S. Art. *Dampf.* Bd. II. S. 871.

Digitized by Google

Bestimmung von Gay-Lussac beim praktischen Gebrauche in Anwendung bringt. Aus meinen Versuchen geht gleichfalls hervor, dafs die Dichtigkeit des Wasserdampfes bei der nämlichen Temperatur im luftleeren und im lufterfüllten Raume dieselbe ist, jedoch scheint sie im letzteren etwas gröfser zu seyn, wie denn auch zweierlei Dämpfe in demselben luftleeren und lufterfüllten Raume neben einander bestehn können und sich, wie es scheint, etwas zusammenziehn[1], analog der fast allgemeinen Erscheinung, dafs alle Verbindungen eine etwas gröfsere Dichtigkeit haben, als die der halben Summe beider. Diesen bestehenden Gesetzen wollen wir dasjenige anreihen, was seitdem in diesem Gebiete hinzugekommen ist.

Anderson[2] liefs eine grofse Menge Luft, die mit Wasserdampf gesättigt war, in einem langsamen Strome durch Schwefelsäure oder salzsauren Kalk strömen und suchte dann die Gewichtszunahme dieser austrocknenden Substanzen. Durch 4 bei verschiedenen Temperaturen angestellte Versuche fand er das Gewicht eines Kubikfufses Dampf bei 9°,45 C. = 4,085 engl. Grains; bei 15° C. = 5,679 Gr.; bei 25° C. = 9,828 Gr. und bei 28°,33 C. = 11,66 Grains. Im Mittel aus diesen vier Bestimmungen ist das Verhältnifs der Dichtigkeit des Dampfes zu der der Luft sehr nahe = 10 : 16.

Die Bestimmung der Dichtigkeit des Wasserdampfes kommt vorzugsweise bei hygrometrischen Untersuchungen in Betrachtung[3]. Ist nämlich die Dichtigkeit des Dampfes im Maximum oder unter der Bedingung bekannt, dafs in dem gegebenen Raume so viel Wasser in Dampfgestalt vorhanden ist, als die bestehende Temperatur gestattet, und zeigt das Hygrometer den Grad dieser Sättigung in Procenten von 0 bis 1, drücken wir diesen Bruch durch $\frac{1}{n}$ aus und heifst die Dichtigkeit des Dampfes bei dieser Temperatur im Zustande der Sättigung D, die durch das Hygrometer bestimmte D', so ist $D' = \frac{1}{n} D$, wobei $\frac{1}{n}$ von 0 bis $\frac{100}{100} = 1$ wachsen kann. Eine

1 Vergl. oben §. 524.

2 Edinburgh Encyclop. Art. *Hygrometry.* Daniell Meteorological Essays and Observations. Lond. 1823 T. I. p. 159.

3 Vergl. Art. *Meteorologie.* Bd. VI. S. 1986.

Digitized by Google

interessante, aber sehr weitläuftige Aufgabe würde es seyn, den Wassergehalt der atmosphärischen Luft auf irgend eine Weise genau zu messen und mit den Angaben der besseren Hygrometer, namentlich das Psychrometers, zu vergleichen, um hieraus den Grad der Genauigkeit ihrer Angaben zu ermitteln. Der hierfür von Brunner[1] angegebene Apparat würde sicher unter den Händen eines aufmerksamen und geübten Experimentators sehr genügende Resultate geben, weswegen es angemessen ist, ihn hier zu erwähnen, und zwar nur im Allgemeinen, damit ein jeder diejenigen Modificationen anzubringen vermöge, die durch statt findende Nebenbedingungen ihm angemessen scheinen. Derselbe besteht aus einem grofsen gläsernen, mit Wasser gefüllten Behälter A, aus welchem durch ein über oder im Fig. 82. Boden desselben befindliches verschliefsbares Rohr die Flüssigkeit in ein zweites Gefäfs B abfliefsen kann. In dem Halse des ersten, oben verschlossenen Behälters befindet sich eine rechtwinklig umgebogene Röhre, deren kurzer, horizontaler Theil c f mit etwas Chlorcalcium gefüllt ist, um die aus dem Sperrwasser etwa aufsteigenden Wasserdämpfe zu absorbiren. An das äufsere horizontale Ende dieser Röhre wird mittelst eines Verbindungsstückes e f von Federharz eine mit etwas lockerem Asbest und Schwefelsäure gefüllte Röhre e d befestigt, so dafs diese Säure, als vorzüglichstes Mittel zur Absorption des Wasserdampfes[2], die in der durchströmenden Luft enthaltene Feuchtigkeit aufnimmt. Eine Wägung der Röhre vorher und nachher giebt die Menge der in der durchströmenden Luft enthaltenen Feuchtigkeit und bei dem bekannten Gewichte des gemessenen Luftvolumens, welches in den Behälter A gedrungen ist, die Dichtigkeit desselben. Die mit Asbest versehene Glasröhre wird am zweckmäfsigsten 11 Zoll lang und 3,5 bis 4 Lin. weit gewählt; von dem Asbeste wird so viel genommen, als hinreicht, sich überall an die Wandungen anzulegen, ohne der durchströmenden Luft zu grofse Hindernisse in den Weg zu legen; er wird trocken in die Röhre gebracht, mit etwa 50 bis 60 Tropfen Schwefelsäure, die man in das eine Ende der fast senkrecht gehaltenen Röhre giefst und hinab-

1 Poggendorff's Ann. XX. 274.

2 Wohl nicht mit Unrecht zieht Brunner diese Säure dem salzsauren Kalke vor.

Digitized by Google

fliefsen läfst, befeuchtet, und wenn er sich zu sehr zusammenballt, mit einem Messingdrahte wieder aufgelockert. In der Nähe der Enden ist die Röhre etwas bauchig aufgetrieben, damit die ablaufende Säure, wenn ihre Menge etwas zu grofs ist, sich daselbst ansammelt. Zugleich ist nicht zu übersehn, dafs die Röhre, vor und nach dem Versuche, mit guten Stöpseln (am besten aus einem aus Leinölfirnifs und Mennig oder Bleiweifs verfertigten Kitte) verschlossen, genau gewogen werden müsse. Mit diesem Apparate stellte Brunner auch einen Versuch an, um die Dichtigkeit des mit Luft gemengten Wasserdampfes im Zustande der Sättigung zu messen. Es gaben 12972,5 Kubikcentimeter Luft bei 26,4 Zoll Barometerstand und 9°,5 R. Temperatur eine Gewichtszunahme von 0,121 Gramm; nach Peclet's Tabelle[1], welcher die Bestimmung von Gay-Lussac zum Grunde liegt, giebt eine gleiche Menge Luft 12972,5 × 0,00000946 = 0,122 Gramm Wasserdampf, und hiernach ist also das durch Brunner gefundene Verhältnifs der Dichtigkeit des Wasserdampfes gegen Luft = 10 : 16,132.

552) Schmeddink[2] erinnert hiergegen, es werde bei diesem Verfahren vorausgesetzt, die ausgetrocknete Luft nehme über dem Wasser im Gasometer ihren anfänglichen Feuchtigkeitsgehalt wieder an, was gewifs nicht genau richtig ist; denn operirt man mit Luft von mittlerer, ohnehin unbestimmter Feuchtigkeit, so kann sie im Gasometer leicht einen gröfseren Dampfgehalt annehmen, werden die Versuche dagegen mit gesättigt feuchter Luft angestellt, so wird diese nach dem Austrocknen nicht so schnell wieder in den Zustand der Sättigung übergehn; im ersten Falle wird ihr Volumen vermehrt, im letzteren verringert werden, und in beiden Fällen ist keine genaue Correction möglich. Ein zweiter Einwurf betrifft die Unbestimmtheit der Temperatur; allein dieser ist wohl nicht als gültig zu betrachten, da die Versuche auf jeden Fall in einem geräumigen, während ihrer nicht langen Dauer keiner mefsbaren, insbesondere die grofse Menge Wasser afficirenden Aenderung der Temperatur ausgesetzten Locale angestellt werden müssen. Schmeddink liefs daher die Luft zuerst durch Fig. 83.

1 Dessen Traité de Physique. 2me éd. T. I. p. 494.

2 Dissertatio de densitate vaporum. Berol. 1832. Im Auszuge in Poggendorff's Ann. XXVII. 40.

Digitized by Google

eine mit nasser Baumwolle gefüllte Glasröhre a, dann durch eine mit feuchter Watte gefüllte Flasche a' treten, worin sich ein Thermometer zum Messen der Temperatur befand; von hier gelangte sie in zwei mit Schwefelsäure versehene Röhren s, s, von hier durch ein enges, am Ende herabgebogenes Rohr abermals in eine weitere, mit feuchter Wolle gefüllte Glasröhre a'' in das Gasometer A, aus welchem das zum Messen dienende Wasser in eine Flasche abfloſs, deren Kubikinhalt genau bestimmt war. Die Zwischenröhre mit Chlorcalcium zur Sicherung gegen den aus dem Wassergefäſse eindringenden Dampf fand Schmeddink überflüssig, weil die Länge und der geringe Durchmesser der Röhre, die zu der mit nasser Watte gefüllten führte, gegen dieses Eindringen vollkommen sicherte, insbesondere wenn die Strömung der Luft etwas rasch war. Aufserdem zog er vor, die Austrocknungsröhren statt mit Asbest mit Gyps zu füllen, weil dieser doppelt so viel Schwefelsäure in sich aufnimmt; auch fand er nöthig, aus Watte einen Streifen zu schneiden, diesen aufzulockern, wie einen Papierstreifen zusammengerollt in die Röhre zu bringen und im siedenden Wasser gehörig zu befeuchten, weil kaltes den Fasern nicht genugsam adhärirt. Anfangs nahm die eine Röhre mit Schwefelsäure alle Feuchtigkeit auf, später aber auch die zweite einen Theil, und wenn dieser gröfser wurde, als 0,01 Gramm, so bedurfte es einer neuen Röhre[1]. Der Inhalt der Flasche endlich betrug fast 18,5 Liter bei 16° R. und jeder Versuch dauerte 12 bis 59 Minuten. Im Mittel aus 47 Versuchen ist die Dichtigkeit des Wasserdampfes gegen Luft unter gleichem Drucke und bei gleicher Temperatur = 0,63, welcher Werth, wenn wir den von Gay-Lussac gefundenen = 0,625 oder $\frac{10}{16}$ nehmen, von demselben unbedeutend abweicht und das Verhältnifs 10 : 15,873 giebt. Eine zweite Reihe von Versuchen, wobei die mit nasser Watte gefüllte Röhre in einem kupfernen Wassergefäſse erwärmt wurde, um die Dichtigkeit des Wasserdampfes auch bei höheren Wärmegraden zu ermitteln, gab zu wenig genaue Resultate, was sich aus der Schwierigkeit einer scharfen Temperaturbestimmung allzuleicht erklären läſst.

---

1 Daſs in einigen Fällen das Gewicht der zweiten Röhre geringer wurde, ist eine schwer oder gar nicht zu erklärende Erscheinung.

Digitized by Google

552) Nach den hier mitgetheilten Resultaten der neueren Versuche gewinnt die bereits früher aufgestellte Bestimmung, wonach die Dichtigkeit des Wasserdampfes gegen Luft bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke im Verhältnifs von 10 zu 16 stehe, einen überwiegenden Grad von Wahrscheinlichkeit. Sofern sich aber erwarten läfst, dafs diese Bestimmung durch neue Versuche nicht leicht eine wesentliche Abänderung erleiden werde, stelle ich hier die wichtigsten Puncte nochmals zusammen, um so mehr, als die Resultate meiner eigenen Versuche wegen zu ausführlicher Darstellung minder leicht zu übersehn sind.

1. Die Dichtigkeit des Wasserdampfes ist bei gleichen Temperaturen sowohl im luftleeren, als auch im lufterfüllten Raume, mindestens bis zum atmosphärischen Drucke, stets gleich, vorausgesetzt, dafs vom Dampfe im Maximum seiner Dichtigkeit die Rede ist. Dieses geht direct aus den Messungen von Gay-Lussac und den meinigen hervor, aus den letzteren namentlich, indem alles Wasser, welches in dem von mir gebrauchten Ballon bei einer gewissen Temperatur in Dampf verwandelt wurde, diese seine Expansion bei unveränderter Wärme beibehielt, wenn ich trockne Luft in gröfserer oder geringerer Quantität hinzutreten liefs. Wenn es bei diesen Versuchen den Anschein gewährte, als ob im lufterfüllten Raume eine gröfsere Dichtigkeit statt fände, weil der Niederschlag eines Theiles des expandirten Wassers im lufterfüllten Raume erst bei etwas niedrigerer Temperatur erfolgte, als im luftleeren, so hat dieses zwar die Analogie anderer Erscheinungen für sich, allein die Versuche können hierbei leicht täuschen, insofern der Dampf im luftleeren Raume ungleich beweglicher ist, daher an den Glaswandungen leichter und schneller zum Vorschein kommt, als im lufterfüllten. Der Satz selbst geht indirect aus den Versuchen von Brunner und Schmeddink hervor, denn die von ihnen gefundenen Dichtigkeiten des gemischten Dampfes stimmen so genau mit den für ungemischten erhaltenen überein, dafs hierin ein sehr gewichtiges Argument enthalten ist.

2. Sobald dieser Satz einmal festgestellt worden ist, fallen die Hauptschwierigkeiten, die den genauen Bestimmungen der absoluten Dichtigkeit des Wasserdampfes im Wege stehn, von selbst weg, und die durch Brunner gewählte Methode, wie

Digitized by Google

sie durch Schmeddink verbessert worden ist, verspricht die genauesten Resultate. Bei allen Fundamentalversuchen kam es blofs auf eine genaue Messung der Temperatur und des Raumes an, welchen der gesättigte Wasserdampf einnahm, wie nicht minder auf eine scharfe Wägung der Wassermenge, welche denselben gab. Eben wegen dieser Einfachheit der Messungen stimmen auch die erhaltenen Resultate so genau mit einander überein, als sich bei der Verschiedenheit der befolgten Methoden nur erwarten läfst. Handelt es sich aber um eine endliche scharfe Bestimmung der eigentlichen Dichtigkeit des Wasserdampfes, so dürfte die durch Schmeddink gefundene wohl den Vorzug haben; sie ist aus einer grofsen Zahl von Messungen bei mittleren Temperaturen entnommen und liegt nahe in der Mitte zwischen der durch Gay-Lussac und der durch mich selbst erhaltenen, etwas näher an der ersteren. Es läfst sich aber leicht erklären, warum Gay-Lussac die Dichtigkeit etwas zu klein fand, denn abgerechnet, dafs ein geringer Theil Feuchtigkeit bei seinen Versuchen dem Quecksilber adhäriren konnte, bleibt es fraglich, ob der Dampf in der Röhre nach dem, was hierüber oben (§. 518) beigebracht worden ist, wirklich die Siedehitze erreichte, und ebenso konnte ich selbst leicht in den Messungen bei tieferen Temperaturen, namentlich bei denen unter dem Gefrierpuncte des Wassers, die Dichtigkeit zu grofs finden, weil der dann absolut sehr dünne Dampf sich minder leicht an den Wandungen niederschlägt und dem Auge wahrnehmbar wird; die von mir aus diesen Versuchen allein abgeleitete Folgerung, dafs die Dichtigkeit des Dampfes im Verhältnifs zur Luft mit den Temperaturen abnehme, mag wohl hierauf beruhn und ist vorläufig, bis zu näherer Bestätigung, aufzugeben. Sofern aber das aus allen Versuchen Schmeddink's bei mittleren Temperaturen erhaltene mittlere Resultat von den früheren so wenig abweicht, kann immerhin wegen der Bequemlichkeit der Berechnung das bisher angenommene Verhältnifs von 10:16 beibehalten werden.

3. Handelt es sich um eine allgemeine Formel zur Berechnung der Dichtigkeit des Wasserdampfes, so kommt hierbei die Elasticität desselben und der Ausdehnungscoefficient der Luft in Betrachtung. Nach den damals bekannten Bestimmungen dieser Gröfsen habe ich eine Tabelle berechnet, welche die Dichtigkeit des Wasserdampfes gegen Wasser im Maximum

Digitized by Google

seiner Dichtigkeit und auch gegen Luft bei 0° Temperatur und unter einem Drucke von 336 Lin. Quecksilber enthält; sie genügt, um die gesuchten Gröfsen mit genäherter Genauigkeit zu finden. Schitko[1] hat gleichfalls eine Tabelle berechnet, welcher jener sehr genäherte Werthe giebt. Neuerdings hat Pambour[2] eine Formel zur Berechnung des Volumens des Wasserdampfes als Function der Temperatur und der Elasticität desselben angegeben, wonach für p = dem Drucke auf ein Quadratcentimeter in Kilogrammen und t = der Temperatur in Centesimalgraden das Volumen des Dampfes

$$m = 1287 \times \frac{1 + 0{,}00364\,t}{p}$$

seyn soll. In dieser findet sich, wie Poggendorff bemerkt, der durch Rudberg aufgefundene Ausdehnungscoefficient der trocknen Luft ohne weitere Bemerkung eingeführt.

553) Ueber die Dichtigkeiten der Dämpfe sonstiger Flüssigkeiten, denen wir auch andere flüchtige Körper zugesellen können, sind noch einige sehr wichtige Zusätze hinzuzufügen, wobei es angemessen ist, auf dasjenige zurückzublicken, was im Art. *Dampf* bereits mitgetheilt wurde. Ueber die Dichtigkeit des *Schwefelkohlenstoffdampfes* stellte Cluzel[3] sogleich damals, als er diese neu entdeckte Flüssigkeit untersuchte, einen Versuch an, und fand, dafs ein Ballon mit Luft bei 18° C. Wärme und 0,7638 Met. Barometerstand gewogen 6,75 Gramm wog, wenn er 5565,095 Kubikcentimeter Luft enthielt; war aber Schwefelkohlenstoffdampf damit vereint, so betrug das Gewicht 7,798 Gramm. Hieraus läfst sich indefs das Gewicht des Kohlenstoffdampfes nicht entnehmen, weil nach dem Eintritt desselben zwar der Ballon mit diesem ganz erfüllt war, aber von der früher darin befindlichen Luft, wenn diese entweichen konnte, fehlte so viel, als der Elasticität des Dampfes gegen die der Luft zukam. Marx[4] versuchte gleichfalls den Dampf des Schwefelkohlenstoffs zu wägen und bediente sich dazu einer dünnen Kugel mit einer Spitze, die er zuerst voll

1 Wiener Zeitschrift. Th. VI. S. 259.
2 Compt. rend. T. VI. p. 374. Poggendorff's Ann. XLIV. 628.
3 Ann. de Chim. T. LXXXIV. p. 72. G. XLIII. 421.
4 Schweigger's Journ. LXII. 488.

Digitized by Google

Luft, dann mit Schwefelkohlenstoffdampf gefüllt, wog, indem er diese Flüssigkeit darin zum Sieden brachte und die Spitze verstopfte, nachdem keine tropfbare Flüssigkeit mehr darin enthalten war, endlich aber die Spitze wieder öffnete, Luft eindringen liefs und abermals das Gewicht bestimmte. Heifst dann das Gewicht der Kugel A, der Luft L, des Dampfes D, so war das Gewicht zuerst $= A + L$, hernach $= A + D$ und zuletzt sollte es $= A + D + L$ seyn, allein er konnte auf diese Weise keine übereinstimmenden Resultate erlangen[1], wenn er die erste Gröfse von der letzteren abzog, wie sehr begreiflich daraus hervorgeht, dafs im dritten Falle so viel Luft weniger in der Kugel vorhanden war, als die Elasticität des bei der gegegebenen Temperatur darin vorhandenen Dampfes austrieb. Um daher die Dichtigkeit dieses Dampfes zu finden, legt er die Bestimmung von Gay-Lussac zum Grunde, wonach der Schwefelkohlenstoffdampf bei seiner Siedehitze eine Dichtigkeit von 2,645 gegen atmosphärische Luft haben soll. Ist dann das spec. Gewicht der Luft bei 0° und 28 Zoll Barometerhöhe[2] gegen Wasser im Maximum seiner Dichtigkeit $= 0{,}00128308 : 1$, so wird dieses bei 37°,5 R. als dem Siedepunct des Schwefelkohlenstoffs $= 0{,}00128308 \times 0{,}85423 : 1$, und hieraus folgt die Dichtigkeit des Schwefelkohlenstoffdampfes bei der Siedehitze gegen die des Wassers $= 0{,}0028987 : 1$. Nach der Mayer'schen Formel ist die Dichtigkeit eines Dampfes δ für eine gegebene Temperatur t in Graden der 80theiligen Scale, wenn seine Spannung e heifst:

$$\delta = A \frac{e}{213 + t},$$

worin A ein aus den Beobachtungen zu entnehmender Coefficient ist. Marx fand den Siedepunct bei 37°,5 R., wenn die Elasticität einem Drucke von 333,786 Par. Lin. gleich kam, und wenn diese Werthe zugleich mit der durch Gay-Lussac gefundenen Dichtigkeit in die Formel substituirt werden, so erhält man

$$0{,}0028987 = A \cdot \frac{333{,}786}{250{,}5},$$

1 Vergl. das von Dumas angewandte Verfahren §. 555.

2 Gay-Lussac legt bei seinen Bestimmungen eine Barometerhöhe von 0,76 Meter, also 28 Z. 0,9 Lin. zum Grunde, was aber hierbei von keinem merklichen Einfluss ist.

Digitized by Google

woraus der Werth von A = 0,0021748 gefunden wird. Hiernach heifst also die Formel für δ, die Dichtigkeit des Schwefelkohlenstoffdampfes gegen Wasser im Puncte seiner gröfsten Dichtigkeit,

$$\delta = 0{,}0021748 \frac{e}{213 + t}.$$

Mit Hülfe dieser Formel hat Marx eine Tabelle der Dichtigkeiten von — 7° bis + 47° R. berechnet; es ist aber sehr die Frage, ob Gay-Lussac's einzige Beobachtung sicher genug ist, um diesen allgemeinen Ausdruck darauf zu gründen; doch können wir uns bis zu weiteren Bestimmungen damit begnügen.

Ehe wir zu einer vorzüglich wichtigen Classe von Untersuchungen über die Dichtigkeiten der Dämpfe übergehn, wollen wir zuvor eine mehr isolirte, zugleich aber sehr interessante, den *Quecksilberdampf* betreffende Notiz erwähnen. Unter der Voraussetzung, dafs die Ausdehnung aller Gase und Dämpfe durch die Wärme sich gleich ist, kann die Dichtigkeit für gegebene Temperaturen leicht gefunden werden, wenn sie nur für eine bekannt ist und man das Gesetz der Elasticität kennt. Letzteres ist für *Quecksilber* durch Avogadro (§. 549) aufgefunden worden, und indem er dann nach Dumas[1] die Dichtigkeit des Dampfes dieser Flüssigkeit beim Siedepuncte gegen atmosphärische Luft als Einheit = 7 setzt, findet er für 100° C., welcher Temperatur nach der berechneten Tafel eine Elasticität von 0,03 Millim. zugehört, = 0,0002, und in diesem Verhältnifs könnte daher auch bei dieser Temperatur Quecksilberdampf in der atmosphärischen Luft enthalten seyn. Weil aber ein Liter oder ein Kubikdecimeter Luft unter diesen Umständen 1,3 Gramm wiegt, so würde in dem Raume eines Kubikdecimeters 0,00026 Gramm oder etwa ein Viertel Milligramm Quecksilberdampf enthalten seyn, eine allerdings kaum mefsbare Gröfse.

554) Das Bestreben, die Atomgewichte der Körper genauer zu bestimmen, veranlafste eine schätzbare Reihe von Versuchen, deren eigentliche Resultate zwar aufser den Grenzen der hier zunächst zu untersuchenden Aufgabe liegen, die aber zugleich über die Dichtigkeit verschiedener Dämpfe sehr genäherte Bestimmungen enthalten, und obendrein dem ganzen Probleme

1 Vergl. §. 556, 2.

Digitized by Google

eben dadurch einen mehr wissenschaftlichen Charakter geben, dafs sie die Dichtigkeit der Dämpfe mit ihren Atomgewichten in Verbindung bringen. Da das Ganze zunächst in das Gebiet der Chemie gehört, so theile ich diejenige kurze Darstellung mit, welche Poggendorff[1] davon gegeben hat. Da sich die Atomgewichte der Körper ohne eine wesentliche Abänderung der Resultate gegen ihre Multipla oder Submultipla vertauschen lassen, jenachdem man in den binären Verbindungen dieser Körper eine gröfsere oder geringere Anzahl von Atomen des andern Körpers voraussetzt, so entsteht hieraus eine gewisse Willkür. Um diese zu beseitigen, ging Dumas von dem Grundsatz aus, dafs alle Körper sich in einfachen Volumenverhältnissen verbinden und dafs das specifische Gewicht ihrer Dämpfe, welches dem einfachsten dieser Verhältnisse entspricht, das wahre Atomgewicht dieser Körper sey. Bei Körpern, die für sich nicht wohl so verdampfbar sind, dafs man die Dichtigkeit ihrer Dämpfe zu messen vermöchte, bestimmt man die Dichtigkeit der Dämpfe ihrer Verbindungen mit einem für sich gasförmigen Körper von bekannter Dichte. Hierdurch und durch das Atomgewicht des für sich starren Bestandtheils findet man das Volumenverhältnifs, in welchem sich dieser mit dem Gase verbindet. Fällt das Volumenverhältnifs mit dem angenommenen Atomgewichte nicht einfach genug aus, so nimmt man ein Multiplum oder Submultiplum dieses Gewichts, und dasjenige, welches das einfachste Volumenverhältnifs liefert, ist dann als das wahre Atomgewicht zu betrachten. Hiernach fallen die Atomgewichte der elementaren Körper insgesammt mit den Dichtigkeiten oder specifischen Gewichten ihrer Dämpfe zusammen.

555) Dumas[2] war der Erste, welcher von diesen Grundsätzen ausgehend die Dichtigkeit verschiedener Dämpfe zu bestimmen suchte. Stellen wir das von ihm angewandte Verfahren im Allgemeinen dar, und ohne uns streng an die von ihm gewählten speciellen Modificationen zu binden, die mehr von der Willkür jedes einzelnen Experimentators abhängen, so brachte er die zu untersuchenden Körper in eine Glaskugel A, Fig. 84.

1 Dessen Annalen. Th. IX. S. 293.

2 Ann. de Chim. et Phys. T. XXXIII. p. 337. Poggendorff's Ann. IX. 293.

Digitized by Google

die mit einer aus ihr auslaufenden feinen Spitze a versehn war. Um diese Kugel so weit zu erhitzen, dafs die darin befindlichen Körper in Dampf verwandelt wurden, welcher dann die Kugel ganz ausfüllte, indem der Rest aus der Spitze entwich, band er sie mittelst Platindrähten an eine Bleimasse p, senkte sie dann in ein Bad von Wasser, wenn die Temperatur des Siedepunctes der darin enthaltenen Flüssigkeit unter der des siedenden Wassers lag, im entgegengesetzten Falle aber von Schwefelsäure oder leichtflüssigem Metalle. Die Schwefelsäure eignet sich hierzu bei weitem am besten und ist namentlich dem Oele entschieden vorzuziehn, welches sich schwärzt, verdickt, durch seine Dämpfe unangenehm afficirt und obendrein die Apparate widerlich beschmuzt[1]. Das Glasgefäfs mit dem flüssigen Bade steht dann wieder in einem Sandbade und dieses wird auf eine leicht zu bewerkstelligende Weise erhitzt. Man könnte die sämmtlichen Theile der ganzen Vorrichtung von Substanzen verfertigen, welche unschmelzbarer und dem Zerspringen nicht so leicht ausgesetzt sind, als Glas; weil man aber sehn mufs, ob die gesammte Menge des zu untersuchenden Körpers wirklich verdampft ist, so mufs der zum Messen dienende Ballon nothwendig von Glas seyn, und die anzuwendende Hitze darf daher nicht über diejenige hinausgehn, wobei dieses weich wird. Reicht man aber mit einem Quecksilberthermometer nicht mehr aus, so bedient man sich eines

1 Ein solches Bad ist erforderlich, um die Temperatur, die der Verwandlung im Dampf zugehört, genau zu messen. Da aber dasselbe beschwerlich, die Vorrichtung übrigens zweckmäfsig ist, so fragt sich, ob nicht auch ohne ein solches Bad die Temperatur des Ballons, wenn er im bedeckten Gefäfse frei herabhinge, durch zwei oder mehr neben ihm aufgehängte Thermometer genügend bestimmt werden könnte, vorausgesetzt, dafs man die langsam steigende Hitze hinlänglich zu reguliren vermöchte. Fraglich bleibt ferner, ob sich die Temperatur der Verdampfung nicht aus den Dämpfen selbst, wie dieses beim Wasser geschieht, entnehmen liefse. Die thermomagnetischen Thermometer, s. Bd. IX. S. 998, wenn nur genau genug bestimmt, erlauben die Löthstelle eines feinen Platin- und Kupferdrahtes in den Ballon selbst hinabzusenken. Sehr zweckmäfsig ist endlich Mitscherlich's Lufthermometer §. 557, so lange die Temperatur nicht über diejenige Hitze hinausgeht, wobei das Glas weich wird; für höhere müfsten Platingefäfse und Pyrometer angewandt werden. S. *Thermometer*. Bd. IX. S. 1014. Die vollständige Verdampfung könnte dann da angenommen werden, wo kein Dampf mehr entweicht.

Digitized by Google

Luftthermometers. Wesentliche Beachtung verdient das Hülfsmittel, die Spitze der Kugel, da wo sie aus der Oeffnung in einem hierzu angebrachten Metallbleche hervorragt, mit einigen glühenden Kohlen α, β zu umgeben, damit sich die Dämpfe in dieser Spitze nicht niederschlagen und dadurch Fehler herbeiführen. Sind die letzten Antheile der zu untersuchenden Substanz völlig verdampft, indem zuerst ein dichterer, nachher aber ein stets dünner werdender Dunst aus der Spitze entweicht, so wird die Spitze zugeblasen, der Apparat mufs langsam erkalten, und dann wird die Dichtigkeit des Dampfes durch Wägung bestimmt.

Die hierbei zu beobachtende Verfahrungsart beruht auf einfachen Principien. Die zugeschmolzene, mit dem Dampfe und einer unbestimmten Menge etwa zurückgebliebener Luft erfüllte Kugel wird nach dem Reinigen von allen anhängenden Substanzen gewogen und dann nach dem Abbrechen der Spitze unter Wasser oder Quecksilber geöffnet, um nach dem Eindringen dieser Flüssigkeit den noch vorhandenen Antheil Luft zu ermitteln. Demnächst wird der Ballon inwendig gereinigt, getrocknet, mit völlig trockner Luft gefüllt und abermals gewogen. Aus beiden Wägungen und einer vorausgegangenen oder nachher angestellten Wägung desselben, wenn er mit Wasser gefüllt war, findet man die gesuchten Gröfsen. Heifst nämlich das Gewicht des mit Wasser gefüllten Ballons $= P$, des mit trockner Luft gefüllten $= p$, des mit Dampf und der wenigen zurückbleibenden Luft gefüllten $= p'$, so giebt $P - p + (P - p)\delta$, wenn δ das Verhältnifs zwischen der Dichtigkeit des Wassers und der Luft bezeichnet, den Rauminhalt des Ballons mit hinlänglicher Genauigkeit. Hieraus findet man durch Berechnung das Gewicht der Luft, welche ihn ausfüllt, $= p''$, und erhält dann aus $p' + p'' - p$ das Gewicht des Gemenges von Dampf und Luft, welches in demselben enthalten war. Hierbei mufs man die Ausdehnung des Ballons durch Wärme corrigiren, dann aber die Dichtigkeit des Wassers nach der bei der Wägung statt findenden Temperatur auf das Maximum seiner Dichtigkeit, und ebenso die der Luft nach dem jedesmaligen Barometerstande und der Temperatur auf 0,76 Meter und 0° Wärme reduciren, worauf dann nur noch erfordert wird, das corrigirte Volumen der zurückgebliebenen Luft und dessen Gewicht von dem Gewichte des Dampfes abzuziehn, um letzteres für sich zu haben,

Digitized by Google

was dann bei bekanntem Rauminhalte die Dichtigkeit dieses Dampfes giebt[1].

556) Bei den folgenden Angaben beschränken wir uns der Kürze halber zunächst nur auf die gefundenen Dichtigkeiten, ohne die daraus abgeleiteten Atomgewichte zu berücksichtigen; doch liefern die Versuche noch manche anderweitige interessante Thatsachen, die eine gelegentliche Erwähnung verdienen.

1. *Iod* fing bei 175° C. an, Dämpfe zu bilden, welche die Spitze zu verstopfen drohten. Letztere wurde daher mit Kohlen erwärmt und die Hitze bis 185° C. gesteigert. Anfangs war der Ioddampf violett, nachher aber wurde seine Farbe so intensiv, dafs man durch den Ballon weder das Tageslicht, noch auch eine Kerzenflamme sehn konnte; an den Rändern war die Farbe blau, im Widerscheine aber zeigte er sich völlig schwarz. Aus den Wägungen ergab sich seine Dichtigkeit = 8,716, von der Bestimmung durch Gay-Lussac[2] = 8,61 wenig abweichend.

2. Das Verhalten des *Quecksilbers* bei diesem Versuche ist an sich schon interessant. Es wurden 40 Gramm dieses gereinigten Metalls in den Ballon gebracht, und ungeachtet der langsamen Erhitzung fuhr dennoch der Dampf beim Siedepuncte desselben mit solcher Heftigkeit aus dem Röhrchen, dafs eine Explosion zu fürchten stand. Nach einer halben Stunde aber hörte die Dampfentwickelung fast plötzlich auf, und als nach einiger Zeit bei verstärktem Feuer und einer weit über den Siedepunct getriebenen Erhitzung kein Dampf mehr herausfuhr, wurde die Spitze zugeblasen. Bei den nachherigen Wägungen zeigte sich eine so kleine zurückgebliebene Luftblase, dafs sie nicht mefsbar war, und zudem konnte sie aus dem Wasser entstanden seyn; man kann also durch Quecksilberdämpfe gleichfalls einen luftleeren Raum bereiten. Die Dichtigkeit des Dampfes ergab sich = 6,976.

Die Dichtigkeiten der übrigen, aus ihren Verbindungen

---

1 Eine ausführliche Anleitung, die Resultate solcher Wägungen zu berechnen, zugleich mit Rücksicht auf die hierbei erforderlichen Correctionen, nebst Tabellen, worin diese letzteren für die verschiedenen Temperaturen und die ungleichen Barometerstände enthalten sind, giebt Poggendorff in seinen Annalen XLI. 449.

2 S. Art. *Dampf*. Bd. II. S. 397.

Digitized by Google

gefundenen Dämpfe sind: *Phosphor*[1] im Mittel aus zwei Versuchen = 2,328; *Chlorphosphor* im Minimum = 4,875; *Arsenikwasserstoff* = 2,695; *Chlorarsenik* im Minimum = 6,3006; *Chlorsilicium* = 5,939; *Fluorsilicium* = 3,6; *Chlorboron* = 3,942; *Fluorboron* = 2,3124; *Chlorzinn* im Maximum = 9,1997; *Chlortitan* = 6,836.

557) Die von Dumas betretene Bahn verfolgte Mitscherlich[2] mit gewohntem Eifer und bekannter Genauigkeit und gelangte dadurch theils zu einer Prüfung bereits gefundener, theils zur Auffindung neuer Bestimmungen. Die wesentlichen Abänderungen der gebrauchten Apparate lassen sich leicht deutlich machen. Für die höchsten Hitzegrade wählte er statt eines Ballons längliche, an beiden Seiten fein ausgezogene Glasröhren, in welche er die zu untersuchenden Körper brachte, und bediente sich seines bereits beschriebenen Luftthermometers[3]. Beide legte er neben einander auf kupferne Haken Fig. 85. α, α, α, α in einem metallenen Cylinder, welcher am einen Ende verschlossen, am andern mit Löchern $\gamma\gamma$ versehn war, durch welche die Spitzen des Mefsröhrchens und des Luftthermometers hervorragten. Dieser Cylinder ab, ab wurde in einen etwas weiteren geschoben, welcher nach innen und nach aufsen mit einigen hervorragenden Stäben versehn war, um eine Berührung desselben mit dem inneren und einem dritten äufsersten zu hindern. Letzterer AA, BB war ein eiserner, von zolldicken Wandungen; er wurde in einen Ofen gelegt und die Hitze so regulirt, dafs derselbe überall möglichst gleichmäfsig roth glühte. Hiernach läfst sich mit Sicherheit annehmen, dafs sowohl das Luftthermometer, als auch die Mefsröhre einer durchaus gleichmäfsigen Wärme ausgesetzt waren, und somit liefs sich die Hauptbedingung einer scharfen Temperaturbestimmung vollständig erreichen. Für Temperaturen unter 300° C. läfst sich ein Bad von leichtflüssigem Metall in Anwendung bringen, wenn aber die Wärme 110° C. übersteigt, so ist allgemein ein Bad von Chlorzink bei weitem vorzuziehn, denn dieses bleibt

1 Die richtigere Bestimmung wurde später gefunden, s. folgenden §. Anm.

2 Poggendorff's Ann. XXIX. 193. Ann. de Chim. et Phys. T. LV. p. 1.

3 S. Art. *Thermometer*. Bd. IX. S. 857.

Digitized by Google

flüssig bis zu seiner Verflüchtigung, die erst bei der Rothglühhitze eintritt; die Temperatur steigt viel langsamer, als beim Metallbade, und man kann daher die Operation sicherer leiten. Zur Aufnahme des Bades diente ein gufseisernes Gefäfs A, B, Fig. 86. 16 Zoll lang, 6 Z. breit und 6 Z. tief, unten mit zwei Ringen versehn, die sich durch Charniere öffnen liefsen, um das Mefsrohr α, α hineinzulegen und festzuhalten. An beiden Enden hatte das Gefäfs einen Einschnitt; der eine diente dazu, das Quecksilberthermometer durch ihn so hineinzuschieben, dafs dessen Kugel t auf der Mefsröhre ruhte, der andere, um die Spitze f dieser, die zu untersuchende Substanz enthaltenden Röhre durchzulassen, da diese fein ausgezogene Spitze zuerst rechtwinklig in die Höhe und dann wieder rechtwinklig horizontal gebogen war, wobei ein unter dem äufsersten Ende angebrachtes Drahtgeflecht γ zur Aufnahme einiger Kohlen diente, damit sich die Substanzen daselbst nicht niederschlugen. Bestand das Bad aus Wasser, Kochsalzauflösung oder einer Lösung von Chlorzink, so befand dieses sich in einem ähnlichen kupfernen Gefäfse AB, worin die Mefsröhre $\alpha\alpha$ auf gleiche Fig. 87. Weise durch Ringe festgehalten wurde; die nicht gebogene Spitze f desselben, so wie die Röhren zweier nach beiden Seiten herausstehenden Thermometer t, t aber waren mittelst mehrerer Körke durch Löcher gesteckt, die sich in den Wandungen beider Enden des Gefäfses befanden. Mitscherlich stellt folgende gemessene Dichtigkeiten der einfachen sowohl, als auch der zusammengesetzten Gase und Dämpfe zusammen, und zur Vergleichung zugleich die nach den Atomgewichten berechneten, nebst der Anzahl der in ihnen enthaltenen Atome, die ich jedoch weglasse, da sie nicht direct in den Bereich unserer Untersuchungen gehören. Die Dichtigkeiten oder specifischen Gewichte beziehn sich auf atmosphärische Luft bei 0° C. Temperatur und unter einem Drucke von 0,76 Meter Quecksilberhöhe.

Digitized by Google

Substanzen	Dichtigkeiten beobachtet	Dichtigkeiten berechnet	Beobachter
Sauerstoffgas . . .	1,1026	. . . .	Berzelius, Dulong
Wasserstoffgas . . .	0,0688	. . . .	Berzelius, Dulong
Stickgas	0,9760	. . . .	Berzelius, Dulong
Chlor	2,4700	2,4403	Gay-Lussac, Thénard
Brom	5,5400	5,3930	Mitscherlich
Iod	8,7160	8,7011	Dumas
Schwefel	6,5635	6,6541	Dumas [1]
. . . .	6,9000	. . . .	Mitscherlich
Phosphor	4,4200	4,3256	Dumas [2]
. . . .	4,5800	. . . .	Mitscherlich
Arsenik	10,6000	10,3654	Mitscherlich
Quecksilber . . .	6,9760	6,9785	Dumas
. . .	7,0300	. . . .	Mitscherlich
Wasserdampf . . .	0,6235	0,6201	Gay-Lussac
Stickstoffoxydul . .	1,5204	1,5273	Colin
Stickstoffoxyd . . .	1,0388	1,0393	Bérard
Salpetrige Salpetersäure	1,7200	1,5906	Mitscherlich
Ammoniak	0,5967	0,5912	Biot, Arago
Chlorwasserstoff . .	1,2474	1,2544	Biot, Arago
Bromwasserstoff . .	2,7311	2,7311	Mitscherlich
Iodwasserstoff . . .	4,4400	4,3850	Gay-Lussac
Schweflige Säure . .	2,2470	2,2116	Berzelius
Schwefelsäure, wasserfrei . . .	3,0000	2,7629	Mitscherlich
Schwefelwasserstoff .	1,9120	1,1778	Gay-Lussac, Thénard
Chlorschwefel . . .	4,7000	4,6580	Dumas
Phosphorwasserstoff .	1,1214	1,1896	Dumas
. . .	1,1455	. . . .	Rose
Chlorphosphor, flüssiger	4,8765	4,7414	Dumas
fester	4,8500	4,7900	Mitscherlich
Arsenige Säure . . .	13,8500	13,3000	Mitscherlich
Arsenikwasserstoff . .	2,6950	2,6945	Dumas
Chlorarsenik . . .	6,3006	6,2518	Dumas
Iodarsenik	16,1000	15,6400	Mitscherlich
Quecksilberchlorüre .	8,3500	8,2000	Mitscherlich
Quecksilberchlorid .	9,8000	9,4200	Mitscherlich

1 Diese Bestimmung ist das Mittel aus vier später angestellten Versuchen. S. Ann. de Chim. et Phys. T. L. p. 178. Poggendorff's Ann. XXVI. 559.

2 Nach Dumas ist das specifische Gewicht des Phosphordampfes bei 500° C. = 4,355, beim Siedepuncte desselben = 4,42. S. Ann. de Chim. et Phys. T. XLIX. p. 210. Poggendorff's Ann. XXV. 396.

Digitized by Google

Substanzen	Dichtigkeiten beobachtet	Dichtigkeiten berechnet	Beobachter
Quecksilberbromüre .	10,1400	9,6750	Mitscherlich
Quecksilberbromid .	12,1600	12,3730	Mitscherlich
Quecksilberiodid . .	15,9000	15,6800	Mitscherlich
Schwefelquecksilber .	5,5100	5,3900	Mitscherlich
Selenige Säure . .	4,0300	. . . .	Mitscherlich
Antimonchlorüre . .	7,8000	. . . .	Mitscherlich

558) Diesen Bestimmungen lassen sich noch einige hinzufügen, die später gefunden wurden und hier nur kurz erwähnt werden mögen. Amand Bineau[1] fand die Dichtigkeiten der nachfolgenden Dämpfe:

Salpetersäure mit 4 Atomen Wasser		1,27
Ameisensäurehydrat	ungefähr	1,59
Salzsäurehydrat		0,69
Hydroselensäure		2,79
Hydrotellursäure		4,49
Festes Chlorcyan		6,39
Bromcyan		3,61
Chromsaures – dreifach – Chlorbrom		5,52
Hydriodsaurer Phosphorwasserstoff		2,77
Hydrobromsaurer Phosphorwasserstoff		1,92
Salzsaurer Phosphorwasserstoff		1,22
Wasserfreies kohlensaures Ammonium		0,90
Wasserfreies hydrothionsaures Ammonium		0,88
Wasserfreies hydrotellursaures Ammonium		1,32
Wasserfreies blausaures Ammonium . . .	ungefähr	0,77
Wasserfreies salzsaures Ammonium		0,89

Auch diese Bestimmungen beziehn sich auf die Luft bei 0° C. und unter einem Drucke von 0,76 Meter Quecksilberhöhe und sollen mit den Atomgewichten sehr nahe übereinstimmen.

d) Anwendung des Dampfes.

559) Man macht von den Dämpfen, namentlich den Wasserdämpfen, einen sehr wesentlichen Gebrauch, indem sie zu–

1 Ann. de Chim. et Phys. T. LXVIII. p. 416.

Digitized by Google

erst als bewegendes Mittel, dann zur Auflösung der Körper und endlich zum Heizen und Erwärmen verwandt werden. Als bewegendes Mittel werden sie vorzugsweise bei den Dampfmaschinen verwandt, schwerlich dürften sie aber jemals zu Wurfgeschützen gebraucht werden.

Von den *Dampfmaschinen* ist in einem eigenen Artikel[1] ausführlich gehandelt worden, und es würde nicht geringen Raum erfordern, wollten wir hier alles dasjenige nachtragen, was seitdem verändert und verbessert, hauptsächlich aber als Verbesserung in Vorschlag gebracht worden ist. Inzwischen sind die physikalischen Principien, worauf diese merkwürdigen Apparate beruhn, und die verschiedenen Arten ihrer Construction dort angegeben worden, die zahlreichen Verbesserungen aber beziehn sich mehr auf das Technische, und in dieser Beziehung kann man wohl sagen, dafs der specielle Theil der Physik, den die Lehre von der Anwendung des Dampfes bildet, sich wegen seines Umfanges emancipirt und zu einem selbstständigen ausführlichen Ganzen ausgebildet habe. Vergleicht man die ersten rohen Versuche mit dem, was die Dampfmaschinen bei der Abfassung jenes Artikels geworden waren, so ist der Unterschied unermefslich, und seitdem ist die Kunst mit noch ungleich rascheren Schritten weiter geeilt. Nach John Taylor[2] gaben unter andern gleiche Mengen Kohlen im Jahre 1828 einen 17mal so grofsen Nutzeffect, als bei den ersten Dampfmaschinen, und wenn gleich die Verbesserungen der neuesten Zeit nicht in gleichem Verhältnifs wachsen konnten, so sind sie doch im Ganzen wegen der ausnehmend gestiegenen Kunstfertigkeit nicht unbedeutend. Um solche Verbesserungen aufzufinden, dienen vorzüglich die Register, die über die Leistungen der zahlreichen Dampfmaschinen in den Kohlenminen von Cornwallis geführt werden, woraus sich unter andern ergab[3], dafs die stärkste unter 59 Maschinen mit einem Bushel oder 84 Pfund Steinkohlen 44497342 Pfund Wasser in 38 Min. 20 Sec. 1 Fufs

1 S. Art. *Dampfmaschine*. Bd. II. S. 417.

2 Records of Mining. 1828.

3 S. Karsten's Archiv. Th. XVIII. S. 111. Vorzüglich Hexwood in Edinburgh Journ. of Science N. XIX. p. 34. XX. p. 213. N. Ser. N. I. p. 65. III. p. 102. IV. p. 247. V. p. 46. VI. p. 207. Vergl. Davies Gilbert über die allmälig gemachten Verbesserungen der Dampfmaschinen zu Cornwallis in Philos. Trans. 1830. p. 121.

Digitized by Google

hoch, die schlechteste mit derselben Menge Brennmaterial 17196710 Pfund in 40 Min. 20 Sec. 1 Fufs hoch hob. Zugleich aber liegt es in der Natur der Sache, dafs sehr viele Vorschläge zur Verbesserung ebenso wichtiger, als allgemein gangbarer Maschinen gemacht werden, die nicht allezeit das leisten, was sie versprechen, und deren allseitige Prüfung hier zu weit führen würde. Wir müssen uns daher auf einzelne Bemerkungen beschränken, in Beziehung auf das Ganze aber auf diejenigen Werke verweisen, worin der Gegenstand erschöpfend behandelt worden ist[1].

Wäre einer hierüber mitgetheilten Angabe Vertrauen zu schenken, so würde die Erfindung der Dampfmaschinen selbst noch über die Zeit des Mathesius[2] hinausgehen, denn hiernach soll die Dampfmaschine schon im Jahre 1543 durch

---

1 Unter die vorzüglichsten gehört: J. Farey Treatise on the Steam-Engine. Lond. 1828. 4. The Steam-Engine, theoretically and practically displayed. By George Birkbeck and Henry and James Adcock, Civil Engeneers. Lond. 1827. 4. Mit Kupfern. Als einzelne werthvolle Abhandlungen über die Dampfmaschinen im Ganzen können ferner genannt werden: Bezaine in Mém. de l'Acad. Imp. de Petersb. VIme Sér. T. II. Liv. III. Dufour in Biblioth. Brit. T. XXXIV. p. 129, welcher zugleich Tabellen über den Effect der Dampfmaschinen nach dem Flächeninhalte des Kolbens und der Spannung des Dampfes berechnet hat. Eine gelehrte Abhandlung ist die von Fourier: Mém. sur la puissance mécanique de la vapeur. Par. 1827. 4. Eine kurze Darstellung des Princips der Expansionsmaschinen giebt Perkins in Edinburgh philos. Journ. N. XIII. p. 170. Will man sich über die vielfach abgeänderte Construction der Dampfmaschinen mit rotirender Bewegung unterrichten und sich zugleich einen Begriff von der Vielfachheit solcher Abänderungen machen, so giebt hierüber John Scott Russell in Edinb. New Phil. Journ. N. XLVII. p. 35 in einer kurzen, aber inhaltreichen Uebersicht genügende Auskunft. Er unterscheidet vier Classen derselben. Die erste ist die, wobei die Wirkung durch Reaction erfolgt, wie bei denen von Heron um 130 v. Ch., von Branca 1629, von Kircher 1643, von Daslesme 1699, von v. Kempelen 1785, von James Sadler 1791, von Richard Trevithic 1813 und von A. Craig 1834. Zur zweiten Classe gehören diejenigen, bei denen ein Zwischenmittel statt findet; zur dritten die, welche durch hydrostatische Reaction wirken, wozu nur die von Watt 1782 und von Bryan Donkin 1803 gehören; zur vierten endlich rechnet er diejenigen, bei denen der Stempel sich dreht. Masterman's Rad gehört nach ihm zur zweiten Classe.

2 S. Art. *Dampfmaschine.* Bd. II. p. 419.

Digitized by Google

Blasco de Garay, einen Spanier, erfunden worden seyn[1]. Nach Documenten im königl. Archive zu Simancas, welche Don Thomas Gonzales auffand und de Navarette dem Baron v. Zach mittheilte, zeigte Garay ein Boot, welches durch eine Dampfmaschine in Bewegung gesetzt wurde, einer zur Prüfung ernannten Commission und auch dem Kaiser Carl V. selbst. Wie berichtet wird, befand sich darin ein Kessel mit heifsem Wasser, und durch diesen wurden Räder an den Aufsenseiten des Bootes in Bewegung gesetzt. Die Commission bemerkte, es sey gegen diese Erfindung die stete Gefahr zu erinnern, die aus dem Zerspringen des Kessels hervorgehe[2].

560) Diejenigen Dampfmaschinen, welche am häufigsten in Anwendung gebracht werden, sind die von sogenanntem atmo-

---

1 Bullet. univ. N. IV. p. 382.

2 Das Geschichtliche über die Erfindung und Verbesserung der Dampfmaschinen findet man in Quarterly Journ. of Sc. New Ser. N. X. p. 322. Diese Abhandlung polemischen Inhalts von A. Ainger ist gegen eine kurz vorher bekannt gewordene von Arago gerichtet. Letzterer gab im Annuaire pour 1829 eine geschichtliche Uebersicht der Erfindung und allmäligen Verbesserung der Dampfmaschinen, worin er hauptsächlich zu zeigen sich bemühte, dafs die Schriftsteller, namentlich die englischen, allgemein die Erfindung dieser wichtigen Apparate dem Marquis von Worcester beilegten, da doch diese Ehre zwei Franzosen, Salomon de Caus und Dionysius Papinus, gebühre. Dafs der hier den englischen Gelehrten gemachte Vorwurf ungegründet sey, ergiebt sich bald aus der im Art. *Dampfmaschine* Bd. II. S. 417 ff. mitgetheilten Literatur. Ainger aber zeigt, dafs de Caus blofs Heron's Maschine beschrieben und gar nicht als seine Erfindung angegeben habe, die Erzeugung eines Vacuums durch Dampf und die Benutzung seiner Elasticität sey aber durch Papinus erst dann vorgeschlagen worden, nachdem Savery's Maschine bekannt geworden war, die Papinus in seiner 1707 herausgegebenen Schrift mehr verstümmelt als verbessert für seine eigene Erfindung ausgegeben habe. Die Schrift, worauf Ainger sich bezieht, ist die im genannten Art. S. 428 angegebene: Papini Ars nova cet. Cass. 1707. Uebrigens finden sich in Ainger's Abhandlung keine historischen Nachweisungen, die nicht schon im genannten Art. dieses Werkes enthalten wären; wie aber Arago die Vorwürfe gegen die englischen Gelehrten veröffentlichen konnte, erscheint unbegreiflich, wenn man die geschichtlichen Nachweisungen würdigt, die in den im genannten Artikel angeführten classischen Werken, namentlich der Engländer enthalten sind, deren Verfasser die Verdienste der Einzelnen unparteiisch würdigen und namentlich auf Worcester's undeutliche Aeufserungen einen sehr geringen Werth legen.

Digitized by Google

sphärischen Drucke und die Expansionsmaschinen; die älteren Savery'schen, die verschiedenen unmittelbar rotirenden und die mit hohem Drucke scheinen den Erwartungen weniger zu entsprechen und werden allgemein, hauptsächlich aber verhältnifsmäfsig, stets seltener. Colladon und Championnière[1] kennen in Frankreich nur fünf Savery'sche, drei im Departement der Seine, eine im Departement der unteren Loire und eine zu Lyon. Uebrigens sind sie nach ihren Versuchen mit drei solchen Maschinen der Meinung, dafs gerade diese vor den andern wegen ihrer Einfachheit, Sicherheit und des geringeren Verbrauches an Brennmaterial zum Heben des Wassers dann den Vorzug haben, wenn das zu hebende Wasser ohnehin um einige Grade erwärmt werden soll. Maschinen mit hohem Drucke, nach dem Vorschlage von Perkins, haben in England wenig Eingang gefunden; ob sie in America mehr in Gebrauch sind, vermag ich nicht zu bestimmen[2]. Inzwischen hat sich der Erfinder Mühe gegeben, sie zu verbessern und ihre vorzüglichen Eigenschaften hervorzuheben, im Wesentlichen sind sie aber nicht abgeändert worden[3], ihre Wirkungen werden von verschiedenen Beobachtern als ausgezeichnet beschrieben[4], sie sind in Frankreich und Italien bekannt geworden[5], und da sie dennoch keinen Beifall gefunden haben, so mufs die Ursache hiervon wohl in der (§. 534 angegebenen) Schwierigkeit liegen, die Gefäfse bei hohem Druck gehörig dampfdicht zu machen, welche Schwierigkeit durch die ungleiche Ausdehnung der Metalle in Folge der Erhitzung ausnehmend wächst. Auch nach Dufour (§. 539) müfste durch Anwendung einer höheren Elasticität ein bedeutender Nutzeffect erreicht werden, worauf wir später zurückkommen werden. Einige Verbesserungen der Dampfmaschinen hat Hall[6] bekannt gemacht, sehr empfohlen aber wurden die

1 Ann. de Chim. et Phys. T. LIX. p. 24.

2 Ueber Perkins's high Prefs safety Steam-Engine findet man Nachricht in Silliman Am. Journ. T. XIII. p. 40.

3 Edinburgh Philos. Journ. N. XVII. p. 172. N. XXI. p. 211. Vergl. Dingler's polyt. Journ. Bd. XXVI. S. 89 u. a. v. a. O.

4 Z. B. Newton in Edinburgh Phil. Journ. N. XIV. p. 359.

5 S. Biblioth. univ. 1824. Mars.

6 Biblioth. univ. T. XXX. p. 77.

Digitized by Google

rotirende Dampfmaschine von Morey[1], die von White[2], die unmittelbar rotirende von Bouvier[3], die von Eve[4], welche vielleicht unter allen die beste und am sinnreichsten construirt ist, die des Marquis de Manoury-d'Ectot, worüber Girard's[5] Bericht nähere Auskunft giebt, und noch viele andere, die sich namhaft machen liefsen, wenn es der Mühe werth wäre, alle die verschiedenen Angaben aufzusuchen. Unter diejenigen, welche namentlich in England die Leistungen der Dampfmaschinen und die verschiedenen Erfindungen zur Vermehrung ihres Nutzeffectes vorzugsweise beachten, gehören namentlich John Taylor[6] und Henwood[7]; wir müssen uns aber darauf beschränken, alles dieses, was zur speciellen Betrachtung dieser wichtigen technischen Apparate gehört, nur im Allgemeinen anzudeuten. Kaum Erwähnung verdient endlich auch der neuerdings vielfach besprochene Vorschlag, den atmosphärischen Luftdruck gegen einen in luftleeren Röhren fortgleitenden Embolus als bewegendes Mittel für Wagen zu benutzen, wobei die Röhren auf ihrer oberen Fläche der ganzen Länge nach durch Klappen verschlossen seyn, diese aber beim Fortgange des Wagens durch eine an diesem angebrachte Vorrichtung gehoben werden sollen. Praktiker wissen recht gut, dafs so lange, und obendrein aufgeschnittene, Röhren für einen darin fortgleitenden Embolus luftdicht zu machen eine für die geübtesten Künstler unmögliche Aufgabe ist. Auf ähnliche Weise scheinen auch der Ausführung einer von zwei berühmten Ingenieuren, Brünel und Henschel, ausgegangenen Idee, statt des Dampfes comprimirte atmosphärische Luft in Anwendung zu bringen, allzugrofse Schwierigkeiten im Wege zu stehen. Dürfen wir in Beziehung auf die Construction der Dampfmaschinen im Ganzen die uns gebotenen Grenzen nicht überschreiten, so ist dieses noch mehr der Fall in Beziehung auf die zahlreichen Vorschläge zur Ver-

1 Edinb. Philos. Journ. N. II. p. 348. Vergl. Edinb. Journ. of Science N. X. p. 347.

2 Edinb. New Philos. Journ. N. II. p. 466.

3 Ann. de Chim. et Phys. T. III. p. 177.

4 Aus Repertory of Patent Inventions in Dingler's polyt. Journ. Th. XXII. S. 17. Vergl. Th. XXVII. S. 347.

5 Mém. de l'Acad. l'Institut de France T. VII. p. 419.

6 Philosoph. Magaz. and Ann. T. I. p. 241. Lond. and Edinb. Philos. Magaz. N. XLI. p. 369. XLV. p. 136.

7 Lond. and Edinb. Phil. Magaz. N. XLIV. p. 80.

Digitized by Google

besserung der einzelnen Theile, und es mag daher genügen, blofs auf dasjenige zu verweisen, was ALBAN[1] zur Sicherung der Dampfkessel für Hochdruckmaschinen angegeben hat, und eine ausführliche Abhandlung von SÉGUIER[2] über die Dampfkessel im Allgemeinen hier namhaft zu machen.

561) Eine wichtige Frage, welche bei der Anwendung des Dampfes als Bewegungsmittel vorzugsweise in Betrachtung kommt und worüber bereits ausführlich gehandelt worden ist[3], verdient hier nochmals eine kurze Erörterung. Wie wir gesehen haben, wachsen die Grade der Wärme, wodurch die Spannung des Dampfes erhöht wird, nicht in gleichem Verhältnisse, als die Elasticitäten (§. 540), vielmehr bedarf es, um nur ein Beispiel anzuführen, nur 22° C. Temperaturerhöhung, um die zu 100° C. gehörige Elasticität des Dampfes zu verdoppeln. Hiernach scheint es, als sei der Nutzeffect des Dampfes von höherer Elasticität unverhältnifsmäfsig gröfser, wenn man annehmen dürfte ,dafs für ein Verhältnifs der Temperaturen = 100:122 die Elasticität des Dampfes im Verhältnifs von 1:2 zunähme. Von der anderen Seite aber nehmen die Dichtigkeiten der Dämpfe in dem nämlichen Verhältnisse zu, in welchem die Elasticitäten wachsen, und da abgesehen von der Dichtigkeit gleich viel Wärme erfordert wird, um eine gegebene Quantität Wasser in Dampf zu verwandeln, so mufs hiernach der Nutzeffect des Dampfes von jeder Spannung gleich seyn. Dieses ist auch wirklich der Fall, wenn der Dampf von einfacher Spannung einen Embolus mit einer Kraft z. B. = 1, der von doppelter Elasticität aber einen gleich grofsen Embolus mit der Kraft = 2 hebt, und in dieser Beziehung gewähren also die Hochdruckmaschinen zwar einen gröfseren Effect, aber nur dem aufgewandten Brennmaterial und der Dichtigkeit nebst der Elasticität des dadurch erzeugten Dampfes proportional, also keinen vermehrten Nutzeffect. Man mufs aber zugleich überlegen, dafs der benutzte Dampf, nachdem er den Embolus gehoben hat, mit seiner ganzen Elasticität entweicht, also dafs bei einfachem Drucke Dampf von der Elasticität = 1, bei doppeltem Drucke aber solcher von der Elasticität = 2 verloren wird, welcher

1 Dingler's polytechn. Journ. Th. XXXIX. S. 241.
2 Ebendaselbst. Th. XLIV. S. 401.
3 S. Art. *Dampf.* Bd. II. S. 806.

Digitized by Google

letztere immerhin noch eine bedeutende Kraft äufsern könnte, was uns daher auf das Princip der Expansionsmaschinen[1] führt. Zur nähern Bestimmung der Sache nimmt G. G. Schmidt[2] an, dafs ein Kubikfufs Dampf von doppelter Spannung und ein Kubikfufs Dampf von zehnfacher Spannung beide auf einen Embolus von 1 Quadratfufs Fläche wirken, und zwar so, dafs sie sich bis zum Druck von einer Atmosphäre ausdehnen. Sofern die mechanischen Effecte nicht von der momentanen Pressung, sondern von der Summe der Wirkungen abhängen, die Spannkräfte der sich ausdehnenden Dämpfe aber stets im verkehrten Verhältnisse der Räume stehen, durch welche sie sich ausgedehnt haben, so steht die Summe aller Wirkungen im zusammengesetzten Verhältnisse der anfänglichen Spannungen und der Logarithmen der Räume. Hiernach ist in dem gewählten Beispiele das Verhältnifs der mechanischen Wirkungen:

$$2 \text{ Log. } 2 : 10 \text{ Log. } 10 = 0{,}6 : 10 = 6 : 100,$$

das Verhältnifs des erforderlichen Feuerungsaufwandes ist aber:

$$2 : 10 = 1 : 5,$$

mithin bei gleichem Feuerungsaufwande das Verhältnifs der mechanischen Effecte $= 6 : 23$, was das Dreifache noch übersteigt. Zu einem hiervon bedeutend abweichenden Resultate gelangt Dufour[3] durch eine sehr ausführliche Untersuchung dieser Aufgabe, wobei er zugleich auf vermehrte Reibung und den wahrscheinlichen Verlust von Dampf Rücksicht nimmt. Man darf hoffen, sagt er, dafs ein gleicher mechanischer Effect durch die Hälfte des Brennmaterials oder ein doppelter mechanischer Effect für gleichen Aufwand von Brennmaterial durch Anwendung des Dampfes von hohem Drucke gegen den von niedrigem Drucke erhalten werde, allein auf gröfsere Effecte ist nicht zu rechnen.

562) Ein Gegenstand, welcher sich zwar zunächst auf die technische Anwendung bezieht, zugleich aber die physikalischen Gesetze sehr in Anspruch nimmt, ist die Frage, auf welche Weise die mit der Hitze stets wachsende Elasticität des Dampfes in den gehörigen Schranken gehalten wird, um nicht durch Uebermafs Nachtheil zu bringen. Seit der Einführung der

1 S. Art. *Dampfmaschine*. Bd. II. S. 443.
2 Hand- und Lehrbuch d. Naturlehre. Giefs. 1826. S. 445.
3 Bibliothèque univers. T. XXXIV. p. 148.

Digitized by Google

Dampfmaschinen in den Bergwerken und den Fabriken, insbesondere nach ihrer Anwendung zur Bewegung der Schiffe und der Locomotiven auf den Eisenbahnen hörte man wiederholt die betrübenden Nachrichten vom Zerspringen der Kessel und von den schrecklichen Verheerungen, die durch diese Aeufserungen einer ungezügelten Kraft hervorgebracht wurden. Dieses bewog nicht blofs die Physiker, auf die zweckmäfsigsten Mittel zur Verhütung solcher Unglücksfälle ihre Aufmerksamkeit zu richten, sondern auch die Regierungen fanden sich veranlafst, zur Sicherung des Publicums die Anwendung dieser so leicht gefährlichen Maschinen einer öffentlichen Controle zu unterwerfen. Insbesondere ist dieses im Jahre 1830 in Frankreich durch diejenigen Ordonnanzen geschehen, welche die erforderliche Prüfung der Maschinen und insbesondere der Dampfkessel bestimmen[1]. Die hierzu erforderlichen Gröfsenbestimmungen wurden hauptsächlich aus zwei Untersuchungen entnommen, nämlich aus der bereits erwähnten der Pariser Akademie, über die mit den Temperaturen wachsende Elasticität des Wasserdampfes (§. 534 ff.), und aus einer zweiten ausführlichen von Arago über die Ursachen des Zerspringens der Dampfkessel. Da die meisten in Anwendung gebrachten Dampfmaschinen nur solche von einfachem atmosphärischem Drucke sind, wobei allerdings in Folge der mechanischen Construction die Hitze des Wassers einige Grade über den Siedepunct gesteigert, mithin auch die Elasticität des Dampfes etwas über den mittleren atmospärischen Luftdruck erhöhet wird, so kann die zum Widerstande hiergegen erforderliche Stärke, namentlich des Kessels, nicht sehr bedeutend seyn, wenn man berücksichtigt, dafs der inneren Elasticität des Dampfes die äufsere der atmosphärischen Luft entgegenwirkt, mithin unter Voraussetzung völliger Gleichheit beider nur eine verschwindende Dicke der Wandungen erfordert würde. Wirklich ergab auch die Erfahrung durch eine genaue Prüfung der die Unglücksfälle dieser Art begleitenden Umstände, dafs bei weitem in den meisten Fällen das Zerspringen der Kessel durch eine ganz unglaubliche Nachlässigkeit, mitunter durch eine ganz eigentlich frevelhafte Unbesonnenheit der Arbeiter herbeigeführt worden war, indem sie die Verstopfung der Ventile nicht beachteten oder absichtlich herstell-

1 Sie finden sich in Annales des Mines 1830. T. VIII. p. 109.

Digitized by Google

ten und durch übertriebene Heizung die Leistungen der Maschine über ihre Grenzen zu treiben suchten. In einigen Fällen ereigneten sich jedoch solche Unglücksfälle, bei denen sich keine Nachlässigkeit auffinden liefs, vielmehr das Zerspringen durch unbegreifliche Ursachen herbeigeführt schien. Die Ermittelung dieser mehr verborgenen Gründe des Zerspringens der Dampfkessel veranlafste Arago[1] zu einer umfassenden Prüfung aller hierbei mitwirkenden Bedingungen in einer gediegenen und allgemein beachteten Abhandlung, deren wesentlichsten Inhalt wir mittheilen wollen.

563) Arago zählt zuerst die bedeutendsten Erfahrungen über das Zerspringen der Dampfkessel auf, wobei die Ventile nicht verschlossen waren. Dahin gehört das furchtbare Ereignifs zu Lochrin bei Edinburg am 21sten März 1814, wobei der obere Theil des Kessels, 140 Centner an Gewicht, durch das zweite Stockwerk und dann 70 Fufs weit zur Seite geschleudert worden war. Uebergehn wir die Fälle, in denen die Ventile festgemacht oder übermäfsig belastet waren und das Zerspringen daher nothwendig ward, so erscheinen andere dagegen um so paradoxer, je weniger eine so nahe liegende Ursache bei ihnen vorhanden war. Dahin gehört das Zerspringen des Dampfkessels in der Seidenspinnerei zu Essonne am 3ten Febr. 1823 und wenige Tage nachher in einer Fabrik zu Paris, nachdem kurz zuvor die Maschinen merklich langsamer gingen, als gewöhnlich, und indem die Ventile sich bei der Explosion wirklich öffneten. Auch die Maschine des Dampfbootes Aetna in America liefs in ihrer Wirkung vor dem Zerspringen nach, die des Dampfbootes Rapide zu Rochefort zeigte am Manometer eine geringere Spannung des Dampfes, und bei der des Dampfbootes Graham waren kurz vorher 20 Pfund Gewicht vom Ventile weggenommen worden. Zu Lyon zersprang ein Kessel unmittelbar nachher, als man durch Oeffnen eines Hahns eine Quantität Dampf herausgelassen hatte. Auf gleiche Weise hat man nicht zu bezweifelnde Erfahrungen, dafs Ventile sich hoben, was in Folge gröfserer Spannung des Dampfes erfolgen mufste, nachdem man eine Quantität Dampf durch Oeffnen eines Hahns hatte entweichen lassen. Zu Pittsburg in America

1 Annuaire pour 1830. p. 137. Daraus in Wiener Zeitschrift. Bd. VII. S. 477. Poggendorff's Ann. XVIII. 287.

Digitized by Google

zersprang einer der drei Kessel einer Maschine, nachdem er wegen zu geringer zugeführter Wassermenge rothglühend geworden war. In einem von PERKINS mitgetheilten Falle bekam der Kessel einen Rifs, aus welchem Dampf strömte; er wurde hierdurch etliche Fufs von seiner Unterlage in die Höhe gehoben und zersprang dann in der Luft.

Es scheint, als könne man solchen Unglücksfällen leicht durch Anwendung der seit den ältesten Zeiten bekannten Ventile begegnen, die aus einer auf einer runden Oeffnung aufliegenden Scheibe bestehen, welche dann nach Befinden mit schwereren oder leichteren Gewichten belastet werden. Die angegebenen Beispiele zeigen jedoch, dafs unter Umständen solche Oeffnungen keine zur Sicherung hinlängliche Menge Dampf durchlassen, und wollte man die Oeffnungen zu sehr vergröfsern, so würde dieses das genaue Schliefsen erschweren und allzugrofse Gewichte erfordern[1]. Aufserdem aber tritt hierbei das durch CLEMENT[2] entdeckte Phänomen hindernd ein, wonach die bedeckende Platte zwar gehoben, durch die atmosphärische Luft aber so sehr wieder niedergedrückt wird, dafs der elastische Dampf in zu geringer Menge entweicht und die Wandungen des Kessels seiner Gewalt nicht zu widerstehn vermögen. Nach den gesetzlichen Bestimmungen in Frankreich mufs ein gufseiserner Dampfkessel bei der Probe, ehe er gestempelt wird, einen fünffachen, ein kupferner und von Schmiedeeisen verfertigter aber einen dreimal stärkeren Druck aushalten, als welchem er beim Gebrauch zu widerstehn hat, und dennoch gewährt dieses keine vollkommene Sicherheit. Versuche von TREMERY haben nämlich gezeigt, dafs die Cohäsion des Schmiedeeisens in mittlerer Temperatur sechsmal stärker ist, als bei der Rothglühhitze, und wenn daher ein Theil des Kessels unglücklicherweise bis zu dieser gelangt, so kann er der bestandenen Probe ungeachtet zerplatzen. Allerdings könnte man die Probe auch mit Dampf anstellen, statt mit einer Wasserpumpe; erstere würde aber unermefslich ausgedehnte Vorrichtungen erfordern und die Probirenden einer sehr nahen Gefahr

1 Poggendorff in Ann. a. a. O. S. 303 bemerkt, dafs die Oeffnungen nicht selten zu klein, die überragenden Ränder der bedeckenden Scheibe aber zu grofs sind.

2 Vergl. Art. *Pneumatik*. Bd. VII. S. 679.

Digitized by Google

aussetzen, statt dafs bei der Anwendung einer Wasserpumpe auch beim Zerplatzen für die Umstehenden nichts zu fürchten ist. Bei den letzteren Proben wächst aufserdem der Druck allmälig, und sie geben daher keine sichere Auskunft über die Folgen einer plötzlich eintretenden Vergröfserung des Druckes, wie auch über diejenige Stärke, welche das Metall nach längerer Einwirkung der Hitze noch behält. Vor allen Dingen ist daher erforderlich, den Kessel wiederholt zu prüfen und insbesondere das zu vermeiden, was eine plötzliche starke Erzeugung des Dampfes bewirken kann. Aufserdem aber kann das Ventil durch Oxydation oder durch klebrige Substanzen stark adhäriren, und es mufs daher nicht zu lange, wenigstens keine ganze Woche ungeöffnet bleiben. In Frankreich ist zu mehrerer Sicherheit vorgeschrieben, dafs jeder Kessel zwei Ventile habe, deren eins in einem Kasten eingeschlossen ist, wozu blofs der Eigenthümer oder der Maschinist den Schlüssel hat.

Arago nennt unter den Sicherungsmitteln auch die leichtflüssigen Metalle, wovon er jedoch blofs angiebt, dafs sie als Platten in den Kessel eingelöthet werden. Nach der französischen Ordonnanz sollen zwei Platten in jeden Dampfkessel eingesetzt seyn, eine kleinere, deren Schmelzpunct 10° C. höher liegt, als die zur Erzeugung des Dampfes bestimmte Temperatur, und eine gröfsere von abermals 10° höher liegendem Schmelzpuncte. Die gegen sie gemachte Einwendung, dafs ihr Schmelzen ohne übermäfsige Elasticität des Dampfes blofs durch zu grofse Hitze erfolgen könne, mufs um so nichtiger erscheinen, als gerade die partielle übergrofse, bis ans Glühen reichende, Hitze der Kessel ihr plötzliches Zerspringen herbeizuführen pflegt. Zwei andere Einwendungen aber, zuerst dafs das Metall vor seinem Schmelzpuncte erweicht und herausgeschleudert werden könne, wogegen es übrigens durch ein feines Drahtgeflecht geschützt werden soll, und zweitens dafs nach dem Schmelzen des Metalls der Kessel auf einige Zeit bis zur Wiederherstellung unbrauchbar werde, was namentlich für Dampfboote gefährlich werden könne, beruhen nach Poggendorff's Bemerkung auf einer unrichtigen Vorstellung der Sache. Nach der Einrichtung der Sicherungsmittel durch leichter flüssige Metalle, welche ihr wahrscheinlicher Erfinder v. Reichenbach[1] bei

1 Vergl. Schweigger's Journ. XVIII. 276.

seinen Dampfmaschinen in Anwendung brachte, wird das Metall in konische eiserne Röhren gegossen, die durch Reibung in Dillen festgesteckt sind; das Metall kann also nicht durchgedrückt werden, bis es geschmolzen ist, und die Wiederherstellung geschieht leicht, indem blofs erfordert wird, einige solche Kegel bereit zu halten und statt der beschädigten in die Dillen zu stecken. Ob es übrigens zweckmäfsig sey, die Einrichtung so zu treffen, dafs das im Kessel befindliche Wasser nach dem Schmelzen des Metallgemisches zu den Kohlen gelange und diese auslösche, wage ich aus Mangel an Erfahrungen hierüber nicht zu entscheiden. Von der einen Seite ist zwar das baldige Auslöschen des Feuers unverkennbar sehr nützlich, von der andern aber verdient die Wirkung der grofsen Menge des hierdurch plötzlich erzeugten Dampfes berücksichtigt zu werden. Dieses Sicherungsmittel dient übrigens nur zur Vermeidung von Unglücksfällen und schliefst die gewöhnlichen Ventile nicht aus, welche ohnehin zum Herauslassen des Dampfes unentbehrlich sind. Nach Arago hat man statt der leichtflüssigen Metallplatten auch schwer schmelzbare, aber so dünne Platten vorgeschlagen, dafs sie früher zerreifsen, als der Dampf den ganzen Kessel zu zersprengen vermag. Inzwischen sollen die Sicherungsplatten selten gebraucht worden sein, weil sich auf experimentellem Wege schwer bestimmen lasse, welche Dicke der Platte bei gegebener Gröfse der Oeffnung erforderlich sey[1], oder weil man nicht dafür stehen könne, stets Platten von der angemessenen Beschaffenheit zu erhalten. Das Manometer soll als sicherstes Ventil gelten, weil es dem Arbeiter augenblicklich zeigt, ob die bestimmte Grenze überschritten wird, und wäre es zufällig verstopft, so würde seine gänzliche Bewegungslosigkeit, die bei der stets wechselnden Elasticität des Dampfes nicht statt finden kann, dieses anzeigen. Obgleich dieses unzweifelhaft gewifs ist, so möchten wir doch dagegen erinnern, dafs die Arbeiter selbst aus frevelhafter Unbesonnenheit ebenso gut das Manometer entweder unbeachtet lassen oder gar absichtlich verstopfen können, als sie dieses bei den

1 Die Bestimmung müfste aus dem Drucke entnommen werden, welchen der Dampf gegen einen Quadratzoll der Platte ausübt, aus der Gröfse der Platte und der Cohäsion des gewählten Metalls. Vergl. Art. *Röhren*. Bd. VII. S. 1402.

Digitized by Google

Ventilen thun; inzwischen kann dieser Mifsbrauch das sehr wichtige und ganz unentbehrliche Manometer nicht überflüssig oder gar unnütz machen. Ein Hauptumstand aber, welcher alle angegebene Sicherungsmittel beschränkt und zuweilen ihre Wirksamkeit ganz aufhebt, soll sogleich näher erörtert werden; denn was Arago über die Nothwendigkeit der einwärts gehenden oder umgekehrten Ventile sagt, ist bereits oben[1] erwähnt worden.

Aus allen diesen Betrachtungen folgt, dafs die Dampfmaschinen nach der erforderlichen Prüfung der Kessel und bei gehöriger Aufmerksamkeit der Arbeiter eine gleiche Sicherheit gewähren, als alle andere grofse Maschinerien; denn dafs auch bei diesen durch Unvorsichtigkeit bedeutende Unglücksfälle und Beschädigungen der Arbeiter und der in ihrer Nähe befindlichen Menschen überhaupt herbeigeführt werden können und oft herbeigeführt werden, ist allbekannte Erfahrung; die beachteten Ereignisse dieser Art scheinen nur bei den Dampfmaschinen häufiger zu seyn, weil gerade diese so vielfach angewandt werden und die im Verhältnifs zu ihrer Menge selten zu nennenden Explosionen der Dampfmaschinen allerdings dann, wenn sie sich ereignen, sehr bedeutenden Schaden anrichten. Die Ursachen der vorgekommenen Unglücksfälle liegen offen vor und ebenso die Mittel, sie zu verhüten, allein unerklärt bleiben die Ereignisse, dafs Dampfkessel platzten, nachdem die Elasticität ihres Dampfes geringer geworden war, und selbst während das Ventil sich geöffnet hatte. Arago gesteht selbst, dafs Perkins die höchst wahrscheinliche Ursache dieser Phänomene aufgefunden habe und er selbst daher dessen Meinung mittheile[2]. Die Sache, einfach genommen, beruhet darauf, dafs der Kessel an den Stellen, wo ihn das Wasser berührt, ebenso wie letzteres selbst, keine höhere Hitze annehmen kann, als welche dem Drucke des erzeugten Dampfes angemessen ist. Wenn aber das Feuer auf Theile des Kessels wirkt, die nicht mit Wasser in Berührung sind, so kann der vorhandene Dampf eine weit gröfsere Hitze erhalten, als welche seiner Elasticität zugehört, er ist dann kein gesättigter. Wird derselbe, eben

1 S. Art. *Dampfmaschine.* Bd. II. S. 468.

2 Die Abhandlung von Perkins findet man in Edinburgh Philos. Journ. N. XIII. p. 166.

Digitized by Google

durch das Oeffnen des Ventils, zum Theil entfernt, schleudert der dann stärker sich entwickelnde Dampf eine Quantität Wasser in den stark erhitzten Dampf und bringt er dasselbe mit den heifsen Wandungen in Berührung, so tritt plötzlich eine so starke Dampfentwickelung ein, dafs eine Explosion nothwendig erfolgen mufs. Als Beweise der Richtigkeit dieser Ansicht können die Erfahrungen dienen, dafs Moyle einst die unteren Theile einer auf dem Dampfkessel stehenden Leiter brennend fand, und ebenso entzündete sich in einem andern Falle ein Fichtenbret auf dem Dampfkessel des Packetbootes zwischen Liverpool und Dublin. Perkins selbst mafs bei einem Kessel, bei welchem nur $\frac{1}{6}$ mit Wasser gefüllt war, das Feuer aber bis $\frac{2}{3}$ reichte, die Temperatur des Wassers mit einem bis auf den Boden hinabgesenkten Thermometer, und fand sie 104° C., welche Wärme auch der Dampf dicht über der Oberfläche des Wassers hatte, in der halben Höhe des Kessels aber zeigte das Thermometer 260° C. und der Deckel war rothglühend. Dafs von dem nach aufgehobenem Drucke schnell aufkochenden Wasser losgerissene Tropfen bis in den stark erhitzten höheren Raum des Kessels geschleudert werden, mufs man nach bekannten Erscheinungen als gegründet betrachten, und die hierdurch, so wie durch die Einwirkung der glühenden Wände plötzlich erzeugte unglaubliche Menge von Wasserdampf wird dann Ursache der erfolgenden gewaltsamen Explosion. Perkins hat ohnehin diese schnelle Dampfproduction durch directe Versuche mit einem Generator erwiesen. Diese Betrachtungen erhalten übrigens durch die beobachteten Explosionen volle Bestätigung.

Arago versucht dann weiter den Umstand zu erklären, dafs mitunter die Kessel in einer nahe über dem Wasserspiegel hinlaufenden geraden Linie abgerissen sind. Nach seiner Ansicht liegt die Ursache hiervon darin, dafs bei abnehmender Spannung des Dampfes der Kessel durch den atmosphärischen Luftdruck nach innen gebogen werde, welche Biegung jedoch den mit Wasser gefüllten Theil am wenigsten, den unmittelbar darüber befindlichen am stärksten treffe. Nach plötzlicher Dampferzeugung erfolge eine entgegengesetzte Ausbeugung, welche an derselben Stelle abermals am stärksten sey und dann das Zerreifsen herbeiführe. Arago erwähnt, dafs aufserdem diese Linie den Kessel in zwei Zonen von sehr ungleicher Festigkeit theile, indem oberhalb derselben das Metall weit stärker

Digitized by Google

erwärmt sey, als das Wasser, allein mir scheint die Hypothese der zuerst nach innen und dann nach aufsen so schnell nach einander erfolgenden Biegungen etwas gewagt und nicht durch die Erfahrung unterstützt. Zuerst ist gar kein Grund vorhanden, in den beiden Fällen zu Lochrin und zu Lyon, wo die oberen Hälften der Kessel in einer genau horizontalen Linie abgerissen waren, ein solches Herabsinken der Elasticität des Dampfes anzunehmen, dafs die nachher zerplatzenden Kessel von aufsen vorher eingedrückt worden wären, zweitens aber werden bei solchen Zusammendrückungen die ganzen Flächen gebogen, bis sie an den schwächsten Stellen, aber nicht in einer geraden Linie, zerreifsen, wie auch aus dem allseitig verbreiteten Drucke nothwendig folgt. Endlich aber müfsten wohl Spuren einer solchen wechselnden Biegung beim Zerplatzen selbst oder an den zerrissenen Kesseln wahrgenommen worden seyn. Dagegen läfst sich mit Grund voraussetzen, da das Feuer von unten her einwirkt, das Wasser aber mehr Wärme ableitet, als der Dampf, dafs unmittelbar über dem Wasser, also in der durch den Rifs bezeichneten Linie, das Metall am heifsesten und seine Cohäsion daher am geringsten seyn mufs. Zudem pflegt Eisen, zunächst zwar nur Gufseisen[1], sobald es partiell erhitzt wird, leicht von selbst und zwar meistens in geraden Linien zu zerspringen, diese gerade Linie war aber in diesen Fällen durch die Grenze der gröfsten Erhitzung über dem abgekühlten Theile bezeichnet. Uebrigens folgt hieraus, dafs vor allen Dingen der Kessel vor einem zu niedrigen Wasserstande verwahrt werden mufs, damit er nicht an einigen Stellen eine zu grofse Hitze annehme. Perkins zeigt daher, wie nothwendig eine in den Kessel hinabgehende, durch einen Hahn verschlossene, Röhre sey, deren Mündung nur bei zu niederigem Wasserstande frei wird und welche daher die drohende Gefahr anzeigt, wenn aus ihr beim Oeffnen Dampf statt Wasser ausströmt.

564) Arago prüft weiter auch die Meinungen anderer berühmter Techniker über das paradoxe Zerspringen der Kessel bei geöffneten Ventilen. Dahin gehört zuerst die von Marestier,

1 Die beiden zersprungenen Kessel, worauf sich diese specielle Untersuchung bezieht, waren der Angabe nach von Schmiedeeisen; doch ist dieses bei dem zu Lochrin kaum glaublich, da die Wandungen der Angabe nach *vier Zoll* Dicke hatten.

Digitized by Google

wonach das glühende Metall durch das Aufwallen des Wassers in Folge des entweichenden Dampfes plötzlich abgekühlt und aufserdem die augenblicklich erzeugte Menge des Dampfes durch das glühende Metall gebildet werden soll, statt dafs nach Perkins der schon vorhandene sehr heifse Dampf die hierzu erforderliche Wärme hergiebt[1]. Arago wendet hiergegen ein, dafs nach den Erscheinungen im Leidenfrost'schen Versuche (§. 532) sehr heifses, vor allen Dingen glühendes, Metall das Wasser nicht verdampfen macht; allein dieses ist wohl zu einseitig aufgefafst, denn von der andern Seite zeigt die tägliche Erfahrung, dafs glühendes Eisen, in Wasser getaucht, letzteres unter gewaltsamem Aufwallen stark in Dampf verwandelt, wobei es selbst schnell abgekühlt wird. Es würde nicht schwer seyn, beide Phänomene in Einklang zu bringen, was ich jedoch der Kürze halber übergehe, inzwischen unterliegt es wohl keinem Zweifel, dafs die Berührung des heifsen Metalls mit dem kälteren Wasser eine Hauptursache der plötzlichen starken Dampfbildung, und die bewirkte Abkühlung des Metalls dann wieder Ursache des Zerspringens sey. Eine andere Hypothese von Gensoul, wonach das Entweichen des Dampfes einen Rückstofs nach der entgegengesetzten Seite erzeugen soll, welcher nach Art eines Hammerschlages plötzliches Zerreifsen des stark gespannten Metalles bewirke, ist nach Arago deswegen unzulässig, weil sie eine vorausgehende starke Spannung des Dampfes voraussetzt, die nach den Erfahrungen nicht vorhanden ist, wonach vielmehr zuweilen ein Nachlassen der Elasticität des Dampfes vorausgeht. Obgleich hiergegen erinnert werden könnte, dafs das Oeffnen der Ventile in den Fällen, wo dieses dem Zerspringen vorausgeht, die starke Spannung des Dampfes beweise, so dürfte doch die angegebene Ursache als überflüssig und unstatthaft erscheinen; denn fände ein solcher Rückstofs wirklich statt, so müfsten sich die Wirkungen desselben bei jedem Oeffnen des Ventils auf irgend eine Weise zeigen, und ist auf der einen Seite einmal die gewaltsame Entwickelung des Dampfes vorhanden, so genügt diese zur Erklärung des Zerspringens der Kessel, die nicht wie durch einen Stofs oder Schlag einen Rifs bekommen,

1 Nach Dulong genügt letztere wegen der latenten Wärme des zu bildenden Dampfes hierzu nicht, wie Arago bemerkt was und an sich wohl nicht zweifelhaft seyn kann.

Digitized by Google

sondern durch das expandirte Medium aus einander gerissen werden, welches seine Anwesenheit und Wirkung durch den enormen Knall beurkundet. Nach einer dritten Hypothese[1] soll aus dem durch das erhitzte Eisen der Kessel zersetzten Wasser Hydrogengas gebildet werden, dieses sich mit atmosphärischer Luft mischen und das so gebildete Knallgas nach der Entzündung die Explosion herbeiführen. Hiergegen läfst sich aber anführen, dafs zwar ohne Zweifel Wasserstoffgas gebildet wird, und zwar bei starker Erhitzung des Eisens in nicht geringer Menge, so dafs es, mit dem Dampfe zugleich entweichend, immerhin den langsameren Gang der Maschinen herbeiführen könnte, allein zu seiner Explosion fehlt auf der einen Seite das erforderliche Sauerstoffgas, auf der andern das Mittel der Entzündung. Atmosphärische Luft ist im Kessel nicht in bedeutender Menge vorhanden, und obendrein wird der geringe Theil Sauerstoffgas, welcher aus dieser oder aus der im Wasser enthaltenen Luft entnommen werden könnte, früher durch das heifse Eisen verzehrt, als dieses das Wasser zerlegt; zur Entzündung des Knallgases würde dann aber die erforderliche Glühhitze fehlen, und zu einem elektrischen Funken seine Zuflucht zu nehmen wird wohl niemandem ernstlich einfallen, da noch obendrein die im Wasserdampfe vertheilte, auf jeden Fall geringe, Menge Knallgas überhaupt nicht entzündet werden könnte. Unleugbar dagegen wird in den Hohöfen oft eine grofse Menge Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas erzeugt, dieses verbindet sich leicht mit atmosphärischer Luft zu Knallgas, und mitunter entstehen hierdurch die gewaltsamsten Explosionen, die jedoch mit dem Zerspringen der Dampfkessel nichts zu thun haben. Endlich übersieht Arago bei seiner ausführlichen Untersuchung das Ansetzen des Pfannensteins nicht, welches nach der gröfseren Verunreinigung des angewandten Wassers in kürzerer Zeit und mit beträchtlich wachsender Dicke erfolgt. Dieser Bodensatz ist schlechter Wärmeleiter, das unter ihm befindliche Metall wird daher übermäfsig heifs und demnach dem Zerreifsen leichter ausgesetzt, aber diese Gefahr wird aufserdem noch dadurch vermehrt, dafs in dem Ueberzuge Risse entstehn, durch welche das Wasser zum Metalle gelangt und dieses

1 Diese ist von Taylor aufgestellt oder vertheidigt worden. S. Edinburgh New Philos. Journ. N. XII. p. 335.

Digitized by Google

einseitig abkühlt, wodurch namentlich beim Gufseisen leicht ein Bersten herbeigeführt werden kann. Im Ganzen geht aus diesen Betrachtungen hervor, dafs zwar allerdings die Dampfmaschinen Gefahr drohen, die jedoch durch sorgfältige Beachtung leicht vermeidlich wird, weswegen aber nöthig ist, bei ihnen aufmerksame und besonnene Aufseher anzustellen, wie schon Watt dringend anempfahl, obgleich sie dieses so wenig zu bedürfen und ohne äufsere Einmischung ihren regelmäfsigen Gang durch sich selbst fortzusetzen scheinen.

Es giebt noch weitere Untersuchungen dieser nämlichen Aufgabe, z. B. von Hebert[1]; man darf aber annehmen, dafs sie wenig oder gar nichts Neues enthalten, da die Aufgabe durch Arago mit genügender Vollständigkeit abgehandelt worden ist.

565) Eine für die praktische Anwendung der Dampfmaschinen sehr wichtige Frage betrifft das Verhältnifs des zur Erzeugung einer gegebenen Quantität Dampfes erforderlichen Aufwandes von *Brennmaterial*. Es giebt hierüber *theoretische Bestimmungen*, wenn man die aus Erfahrungen gefundene Menge der durch das Verbrennen der verschiedenen Combustibilien erzeugten Wärme (§. 168) zum Grunde legt und hiernach die Quantität des Dampfes berechnet, welcher durch ein gegebenes Brennmaterial gebildet wird. Zwar sind die hiernach berechneten Gröfsen sehr abweichend und obendrein in unbestimmbaren Verhältnissen verschieden von den Resultaten im Grofsen, weil die mitwirkenden Bedingungen sich nicht wohl scharf angeben lassen. Aufser den hierüber allgemein bekannten Erfahrungen will ich mich nur auf Dufour[2] berufen, welcher unbedenklich den Satz ausspricht, dafs die theoretischen Bestimmungen der Dampfmengen von den in der Praxis vorkommenden bedeutend abweichen, und auf eine Aeufserung Arago's[3], wonach die zu dick auf dem Roste aufgehäuften Kohlen mit grofsem Verluste ihrer Heizkraft eine leicht gefährlich werdende Menge entzündlicher Gase erzeugen. Inzwischen ist es nicht überflüssig, für einen, wenn auch nur genähert richti-

1 Dingler polytechn. Journ. Bd. XXXIX. S. 88. In dieser Zeitschrift findet man überhaupt alles das sehr vollständig gesammelt, was über Dampfmaschinen verhandelt worden ist; es würde aber zu weitläuftig seyn, alle Abhandlungen einzeln aufzuzählen.

2 Bibliothèque univ. T. XXXIV. p. 148.

3 A. a. O. am Ende der Abhandl.

Digitized by Google

gen, Anhaltpunct die hierüber bestehenden Bestimmungen zu kennen. Diese sind daher oben[1] mitgetheilt worden. Weil aber dabei eine falsche Gröfse zum Grunde lag, so sind auch die hieraus abgeleiteten Werthe unrichtig geworden, und ich gebe daher hier die richtigen. Es liefert 1 Kub. Fufs Steinkohlen von 1,45 spec. Gewicht gegen Wasser als Einheit, oder nahe ein Centner, 23652 Kub. Fufs Wasserdampf von der Elasticität der atmosphärischen Luft; 1 Kubikfufs Holzkohlen von 0,25 spec. Gewicht, also etwa 18 Pfund, liefert 4080 Kubikfufs; 1 Kubikfufs Holz von 0,665 spec. Gewicht, also 47,5 Pfund, giebt 5100 Kubikfufs. Ueber den Torf läfst sich nicht wohl etwas Bestimmtes angeben, weil seine Güte so ausnehmend ungleich ist. Nach Partington soll der Erfahrung gemäfs 1 Pfund Steinkohlen statt 10 Pfund Wasser nur 7 Pfund in Dampf verwandeln. Werden hiernach die obigen Gröfsen in diesem Verhältnifs reducirt, so giebt 1 Kubikfufs Steinkohlen 16556 Kubikfufs Dampf; 1 K. F. Holzkohlen 2856 Kubikfufs und 1 K. F. Holz 3570 Kubikfufs Dampf von der Elasticität der atmosphärischen Luft.

566) Als bewegende Kraft hat man den Dampf, aufser bei Dampfmaschinen, auch zum Fortschleudern der Geschützkugeln zu benutzen versucht, und eigene *Dampfkanonen* verfertigt. Dasjenige, was hierüber in einem eigenen Artikel bereits[2] mitgetheilt worden ist, bezieht sich hauptsächlich auf das, was Perkins[3] hierin zu leisten versucht hat; das Urtheil fiel aber im Ganzen dahin aus, dafs dieses Mittel keinen bedeutenden Gewinn verspreche. Berücksichtigen wir die seitdem bekannt gewordenen Resultate der französischen Akademiker (§. 534), welche die Elasticität des Dampfes nur bis zu 24 Atmosphären zu treiben vermochten, weil die Liederungen der Gefäfse nicht weiter aushielten, und vergleichen wir damit die Elasticität des glühenden Schiefspulvergases, die zwar nicht leicht genau bestimmbar ist, nach Berzelius[4] aber bei 2,5 Pfund entzündeten Schiefspulvers 2087, bei 2 Pfund aber 2311 Atmosphären betragen soll, so ist

1 S. Art. *Dampf*. Bd. II. S. 480.

2 S. Art. *Dampfkanone*. Bd. II. S. 410.

3 Vergl. Dingler polyt. Journ. Th. XIX. S. 103. Th. XX. S. 105 u. 223.

4 Dessen Jahresbericht. Th. VIII. S. 63.

Digitized by Google

dadurch wohl ohne Widerrede das ausgesprochene Urtheil gerechtfertigt, wonach der Dampf niemals bei praktischer Anwendung eine gleiche Gewalt ausüben und gleiche oder auch nur entfernt nahe kommende Leistungen gewähren kann. Wir dürfen auch annehmen, dafs dieses durch die Erfahrung bestätigt ist; denn wenn der Dampf wirklich das leisten könnte, was von ihm versprochen wurde, so hätte man in den vielen seitdem verflossenen Jahren längst Anwendung davon gemacht. Durch Privatmittheilungen ist mir bekannt geworden, dafs auch in den österreichischen Staaten ein Künstler eine solche Kanone verfertigte, welche auf gleiche Weise, als die späteren von Perkins, mit einem Magazine versehen war, aus welchem an die Stelle der eben fortgeschleuderten Kugel sofort eine andere trat, wonach also zwar viele Kugeln schnell hinter einander abgeschossen wurden, allein die eigentliche Schwierigkeit der Aufgabe liegt darin, Dampf von hinlänglicher Elasticität überhaupt und insbesondere so zu bereiten, dafs die Wandungen der Gefäfse bei der nothwenig gesteigerten Hitze hinlänglichen Widerstand leisten, was nach dem jüngsten Beispiele des Zerplatzens von Thilorier's Apparate (§. 470) nicht ohne Gefahr versucht werden kann.

Unterdefs ist dieses Problem einer gründlichen Untersuchung durch Prechtl[1] unterworfen worden. Dieser berechnet aus den Bestandtheilen des Schiefspulvers, dafs die daraus entwickelten Gase bei 0° C. einen 416,6fachen Raum einnehmen[2], und wenn dann die Menge Wärme, welche durch das Verbrennen der Kohle entsteht, und zugleich die specifische Wärme der erzeugten Gase zum Grunde gelegt wird, so würden die letztern auf eine Temperatur von 8984° C. gebracht werden, was nach Prechtl beiläufig die Weifsglühhitze einer Schmiedeesse seyn soll. Durch diese exorbitante Hitze würde dann das Gas auf 14490 Atmosphären Druck gebracht werden; allein hierbei ist die Wärmeentziehung durch die Wandungen nicht in Abzug gebracht worden, verbrennendes Schiefspulver zeigt keine Weifsglühhitze, ungefähr nur helles Kirschrothglühen, und diesem gehören nach Pouillet (§. 165) nur etwa 1000° C. zu. Wenn wir also hiernach das wirkliche Glühen des Schiefspulvergases

1 Jahrbücher des Wiener polyt. Instituts Bd. IX. S. 1.
2 Vergl. Art. *Schiefspulver*. Bd. IX. S. 624.

bei seiner Explosion schätzen und demnach etwa auf ein Siebentel herabsetzen, so würde dieses der eben mitgetheilten Bestimmung von Berzelius sehr nahe kommen. Den Einfluſs des im Schieſspulver enthaltenen Wassers sucht Prechtl gleichfalls zu bestimmen, gelangt aber zu dem Resultate, daſs wegen Verzögerung des Verbrennens die Kraft des Schieſspulvers hierdurch auf keine Weise vermehrt wird, indem bei wachsender Menge desselben eine zunehmend gröſsere Quantität Wärme zu seiner Verwandlung in Dampf erforderlich ist, so daſs hieraus selbst eine Schwächung der statt findenden Kraft hervorgeht. Erfahrungen mit eigentlich feuchtem Schieſspulver bestätigen dieses vollkommen. Die Verminderung der Wärme durch die Wandungen wächst aufserdem um so mehr, je langsamer das Verbrennen des Schieſspulvers erfolgt, und muſs schon deswegen sehr bedeutend seyn, weil die Gröſse der Oberfläche, an welche sie im Innern des Geschützes übergeht, durch die allmälige Ausbreitung des Pulvergases stets zunimmt, weswegen die gröſste Kraft im ersten Momente der Entzündung statt findet und der Schnelligkeit, womit diese erfolgt, proportional ist[1]. Hierzu nimmt Prechtl noch den Verlust, welcher durch den sogenannten Spielraum erzeugt wird[2] und nach Hutton's Erfahrungen im Minimum $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{4}$, im Maximum aber $\frac{1}{2}$ betragen soll, und gelangt sonach zu dem Resultate, daſs die Elasticität des Pulvergases 1700 bis 2300 Atmosphären in der Wirklichkeit betrage. Wird hiervon eine Anwendung auf den Wasserdampf als bewegendes Mittel gemacht, so müſste derselbe, um

---

1 Es möge hier in Beziehung auf das ballistische Problem bemerkt werden, daſs zwar aus der allmäligen Ausbreitung des Pulvergases in Folge des hiermit verbundenen Wärmeverlustes eine Verminderung der Wurfkraft nothwendig hervorgeht, von der andern Seite aber ein groſser Vortheil aus dem Umstande erwächst, daſs auf die im ersten verschwindend kleinen Zeitmomente langsamer bewegte Kugel das zunehmend sich expandirende Gas fortdauernd wirkt und dadurch die erzeugte Geschwindigkeit stets zunimmt. Bei instantaner Entwickelung des Pulvergases, wenn diese überhaupt möglich wäre, würde die Trägheit der Kugel eine unüberwindliche Reaction ausüben. Hierin liegt die Ursache, weswegen die Knallsalze, ungeachtet ihrer momentanen Explosion, die Kugeln bei weitem nicht so weit fortzuschleudern vermögen, als das Schieſspulver. Vergl. Art. *Ballistik*. Bd. I. S. 702.

2 Der nicht unbedeutende Verlust durch das Zündloch ist nicht besonders erwähnt worden, versteht sich aber von selbst.

Digitized by Google

eine gleiche Kraft als das Pulvergas auszuüben, auch eine gleiche Spannung, also im Mittel eine von etwa 2000 Atmosphären haben. Hierzu würde aber eine Wärme von 856°,25 C. gehören, und wollte man auch nur bis 1000 Atmosphären gehen, so würde dieses doch noch 662°,5 Hitze erfordern, also immer eine solche, wobei das Metall glühet, mithin eine solche Verminderung seiner Cohäsion erleidet, dafs es dem erforderlichen Drucke durchaus nicht widerstehen kann. Prechtl setzt daher 100 Atmosphären als die gröfste erreichbare Elasticität des Wasserdampfes und rechnet jede höhere Steigerung zu den mechanischen Chimären; nach den neuesten französischen Versuchen dürfte, wie schon bemerkt, diese Grenze noch tiefer herabzurücken seyn. Ohne den ausführlichen Calcül hier wiederzugeben, wird es genügen, nur die Resultate herzusetzen. Wenn man voraussetzt, dafs der Dampf mit seiner ganzen Kraft so lange auf die Kugel wirkt, bis sie die Mündung des Rohres verläfst, und nicht mit abnehmender Kraft, wie dieses beim Schiefspulvergas der Fall ist, so würde eine Spannung von 59,2 Atmosphären erfordert werden, um der Kugel eine Geschwindigkeit von 1200 Fufs in der ersten Secunde zu ertheilen; allein die hierzu erforderlichen Bedingungen sind nicht wirklich vorhanden, denn obgleich der Dampf während seiner Ausdehnung aus dem Apparate nachströmt, so entweicht doch ein Theil neben der Kugel, und zum Ersatz des entweichenden würde die Bildung von neuem durch zuströmende Hitze erfordert werden, die in so kurzer Zeit nicht statt finden kann. Nach den mitgetheilten Nachrichten soll der bei Perkins's Versuchen verwandte Dampf wirklich eine Spannung von 60 Atmosphären gehabt haben. Prechtl nimmt es als durch Perkins erwiesen an, dafs ein Dampfapparat für einen Druck von 60 Atmosphären hergestellt werden könne, und das schnelle Einbringen der Kugeln, so dafs deren wohl 120 in einer Minute abgeschossen werden können, würde sich gleichfalls bewerkstelligen lassen, allein die Unbehülflichkeit der Maschine, deren Dampfapparat allein 20 Centner wiegt, das vorausgehende Heizen u. s. w. machen sie zum Feldgebrauche nicht geeignet, doch dürfte sie auf Schiffen anwendbar seyn. Bessere Dienste, meint Prechtl, könnten gufseiserne, mit einem gemeinschaftlichen Behälter communicirende, Röhren leisten, aus denen Kugeln durch die in dem Behälter mittelst einer Dampfmaschine

Digitized by Google

comprimirte Luft geschossen würden; allein Gufseisen würde auf jeden Fall wohl ohne Ausnahme zu porös und rissig seyn, wie unter anderem auch die französischen Akademiker bei ihren Versuchen (§. 534) wahrnahmen, das luftdichte Schliefsen so complicirter Apparate müfste grofsen Schwierigkeiten unterliegen, ihre Wirkung bliebe stets hinter der der Feuerwaffen zurück, und für ihren untergeordneten Effect würden sie zu viel Raum und ihre Bedienung zu viele Zeit erfordern; Gründe genug, warum man sie nicht praktisch eingeführt hat. Die Berechnungen, welche Prechtl für gröfsere Geschütze anstellt, wonach namentlich eine einpfündige Kanone für acht Schüsse in einer Minute, den unvermeidlichen Verlust mitgerechnet, 5,14 Kubikfufs Dampf in einer Secunde erzeugen müfste, die eine dem Feuer ausgesetzte Fläche von 100 Quadratfufs erfordern, zeigen evident, dafs jede Anwendung des Dampfes als ballistisches Mittel im Grofsen für den Felddienst unter die chimärischen Projecte gehört und auch in den Festungen dem Schiefspulver weit nachsteht.

Ueber die praktische Anwendung der mittelst einer Dampfmaschine comprimirten Luft zum Fortschleudern von Geschützkugeln urtheilt Prechtl selbst, dafs ihr unübersteigliche Hindernisse entgegenstehn. Sie liegen hauptsächlich in der Unmöglichkeit, so sehr complicirte Maschinen durchaus luftdicht für eine hierzu erforderliche Compression herzustellen und das Entweichen der Luft neben den Stempeln der Compressionspumpen zu verhüten, wenn man deren Reibung nicht übermäfsig vergröfsern will. Es dürfte hiernach überflüssig seyn, auf die stets wieder erneuerten Vorschläge dieser Art Aufmerksamkeit zu verwenden, da die Hindernisse in der Unausführbarkeit der Hauptbedingungen liegen, wie sinnreich auch sonst ihre Construction seyn mag. Letzteres ist allerdings der Fall bei einem Apparate dieser Art, welchen W. J. Curtis[1] für Schiffe und Festungen, namentlich zur Vertheidigung der Breschen, vorgeschlagen hat. Das Anlockende liegt in der Menge von Kugeln, die in einer kurzen Zeit vermöge des angebrachten Magazins nach Art der tyroler *Windbüchsen*[2] abgeschossen werden können, wobei man aber die Unbehülflichkeit und Unsicherheit der hierzu erforderlichen Maschinen übersieht, und

1 Repertory of Patent-Inventions. T. V. Nr. 28. Jahrbücher des polyt. Instit. T. XIII. p. 289.

2 Vergl. Art. *Windbüchse*.

Digitized by Google

nicht genugsam die Menge der Kartätschenkugeln würdigt, die weit bequemer gleichfalls in kurzer Zeit zu Gebote stehn, wonach aber, wenn es blofs hierauf ankäme, bei dem seit vielen Jahren statt gefundenen Gebrauche derselben sicher niemals eine Festung mit Sturm erobert worden wäre.

567) Dampfmaschinen sind in neueren Zeiten vorzugsweise zur Bewegung der in unermefslicher Zahl vorhandenen grofsen und kleinen Dampfschiffe und Dampfboote angewandt worden. Sie dienen zum Umdrehn der Räder, die durch die Reaction ihrer Schaufeln gegen das Wasser die Schiffe fortstofsen, oder der Schrauben, die sich durch ihre Umdrehung in das Wasser hineindrängen und die Schiffe mit sich fortreifsen, oder zum Treiben derjenigen Maschinen, welche vermöge der stets fortschreitenden Technik vermuthlich in diesem Augenblicke schon erfunden worden sind oder im Verlaufe der Zeit noch erfunden werden und nach vorgängiger Prüfung demnächst zur Anwendung kommen werden. Hierüber ins Einzelne einzugehn würde zu weit führen, und ich beschränke mich daher darauf, in dieser Beziehung auf eine Abhandlung desgelehrten und erfahrenen Barlow[1] zu verweisen, welcher die Geschwindigkeit der Dampfboote je nach ihrer Gröfse, der Kraft ihrer Maschinen und den Bedingungen, ob sie mit der Fluth oder gegen dieselbe sich bewegen, sowohl durch Berechnung, als auch nach Versuchen zu ermitteln sich bestrebt hat. Die *Locomotiven* und deren Gebrauch auf Eisenbahnen, die jetzt allgemein in Anwendung kommen, übergehe ich ganz und bemerke nur deren bekannte gröfste Geschwindigkeit. Eine derselben, der Planet, fuhr leer von Liverpool nach Manchester, 30 engl. Meilen, in 45 Minuten. Rechnen wir die engl. Meile zu 1760 Yards, den Yard zu 3 engl. Fufs, so giebt dieses eine Geschwindigkeit von 55,07 Par. Fufs in einer Secunde. Die Locomotive Snelheid fuhr zu Amsterdam leer 2000 Ellen in 86 Secunden. Wird die Elle zu 306 Par. Linien gerechnet, so giebt dieses 49,42 Par. Fufs in einer Secunde. Eine sehr schöne neue Locomotive war zum Probiren der Maschine in die Höhe gehoben worden und die Maschine bewirkte daher blofs die Umdrehung der Räder. Indem ich die Zahl der Umdrehungen zählte, und die Gröfse der Peripherie

1 Philosoph. Trans. 1834. p. 309. Vergl. eine andere Abhandlung in Dingler's polyt. Journ. Th. XXXII. S. 331.

Digitized by Google

mafs, ergab sich die Geschwindigkeit eines Punctes der Peripherie sehr nahe 72 Par. Fufs in einer Secunde. Hiernach ist wohl das Maximum der überhaupt möglichen Geschwindigkeit und aus diesen drei Bestimmungen ein Anhaltepunct gegeben, welcher die Geschwindigkeit zu schätzen und mit andern zu vergleichen gestattet[1]. Blofs beiläufig möge hier noch erwähnt werden, dafs man auch gewöhnliche Wagen auf sehr ebenen Strafsen durch Dampfmaschinen zu bewegen gesucht hat, wie dieses namentlich durch Burstall und Hill mit ihrer sogenannten Dampfkutsche geschah, auf deren Erfindung sie ein Patent nahmen[2]. Endlich hat man den Wasserdampf von höherer Temperatur und das am Verdampfen gehinderte, folglich über den Siedepunct erhitzte Wasser, ebenso wie die Dämpfe anderer Flüssigkeiten und diese letzteren selbst, als stark auflösende Mittel in Anwendung gebracht, zu welchem Ende man sich der *Digestoren* bedient. Zu dem, was hierüber gesagt worden ist[3], kann ich nichts Wesentliches weiter hinzusetzen; am wichtigsten dabei ist der dampfdichte Verschlufs, welcher durch etwas mit Unschlitt geschmeidig gemachten Hanf oder Leinenfäden bis zur Verkohlungshitze dieser Substanzen am besten erreicht wird. Verlangt man noch stärkere Hitze, so wüfste ich kein anderes Mittel, als Blei, und wollte man über den Schmelzpunct dieses Metalles hinausgehn, so würde man sich des Goldes bedienen müssen, dessen Kostbarkeit jedoch eine Anwendung nur zu sehr wichtigen Zwecken gestatten dürfte. Im Uebrigen sind verschiedene Constructionen der Digestoren angegeben worden, die jedoch für die jedesmaligen Zwecke sich leicht finden lassen, sobald die Hauptprincipien einmal feststehn[4].

4) Gasbildung; Gasification.

568) Bei weitem die meisten Schriftsteller gestatten keinen Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen, bezeichnen beide durch den Namen *Gas*, und diejenigen scheinen sich von der fast allgemein angenommenen Ansicht zu entfernen, die einen Unterschied zwischen beiden annehmen. Wäre diese Mei-

1 Vergl. Art. *Geschwindigkeit*, Bd. IV. S. 1351.

2 Edinburgh Philos. Journ. N. XXVI. p. 349.

3 S. Art. *Digestor*. Bd. II. S. 544.

4 Vergl. Jahrbücher des polytechn. Instituts. Th. XI. S. 316. Th. XV. S. 205. Laboratorium. Hft. XXXVI.

Digitized by Google

mung unwidersprechlich und so fest begründet, dafs kein Zweifel dagegen statt finden könnte, so dürfte auch neben der Untersuchung der Dampfbildung nicht zugleich von der Gasification die Rede seyn, beide wären vielmehr als identisch zu betrachten, und wir müfsten annehmen, dafs die Gase auf gleiche Weise durch Auflösung tropfbarer Flüssigkeiten in Wärme erzeugt würden, als dieses bei den Dämpfen der Fall ist. Die grofse Aehnlichkeit beider Arten von Körpern und die unzweifelhafte Thatsache, dafs verschiedene Gase durch Verminderung der Temperatur oder Vermehrung des Druckes in tropfbare Flüssigkeiten verwandelt werden, spricht sehr zu Gunsten dieser Ansicht, und nach der Vorstellung, die wir uns, anerkannten Thatsachen gemäfs, von der Wirksamkeit des Wärmestoffes machen müssen, können wir nicht wohl umhin, die Expansion sowohl der Gase, als auch der Dämpfe von der Wärme abzuleiten, wodurch also jeder wesentliche Unterschied zwischen ihnen aufgehoben scheint. Allein aufser dem, was hierüber bereits gesagt worden ist[1], führt eben die Erzeugung mancher Gase, verglichen mit der der Dämpfe, zu einem Unterschiede beider, den man ehemals nicht unangemessen dadurch bezeichnete, dafs man die Gase für eine innigere, auch eine chemische genannte, Verbindung der Körpermolecüle mit dem Wärmestoffe ansah, als die Dämpfe. Wenn z. B. Sauerstoffgas durch Glühen aus Braunstein ausgetrieben wird, so liegt es sehr nahe bei der Sache, anzunehmen, dafs die hierzu verwandte Wärme den Molecülen des Sauerstoffs auf gleiche Weise Expansion mittheile, als dieses bei der Erzeugung des Dampfes aus Wasser der Fall ist; allein für absolut ausgemacht kann dieses nicht gelten, denn die Wärme könnte auch auf gleiche Weise die Verbindung des Sauerstoffgasses mit dem Magnesium blofs aufheben und eine Trennung beider auf gleiche Weise bewirken, als dieses bei der durch verschiedene Körper absorbirten Luft geschieht, ohne dasselbe aus einer Flüssigkeit, wie bei der Dampfbildung, ganz eigentlich zu erzeugen. Sofern also das Sauerstoffgas noch nicht tropfbar-flüssig dargestellt ist, kann auch nicht als ausgemacht gelten, dafs es ursprünglich einer tropfbaren Flüssigkeit zugehöre und durch Erhöhung der Temperatur über dem unbekannte Siedepuncte derselben genau auf gleiche Weise, als

1 Vergl. Art. *Dampf.* Bd. II. S. 282.

Digitized by Google

dieses bei dem Dämpfen der Fall ist, gebildet werde. Dennoch aber läfst sich auch kein wesentlicher Unterschied beider auf diese Thatsache gründen; denn auch das kohlensaure Gas wird durch Hitze aus kohlensauren Salzen geschieden und läfst sich dennoch durch vermehrten Druck tropfbar-flüssig darstellen.

569) Von der andern Seite betrachtet bieten sich allerdings Unterschiede dar, die der scharfsinnige Forscher nicht übersehn kann. Zuerst zeigen die eigentlichen Dämpfe überall, von den dünnsten, z. B. des Quecksilbers, bis zu den dichtesten, z. B. des Aethers, des Schwefelkohlenstoffs u. s. w., ein gewisses Verhältnifs zwischen den Temperaturen und den Dichtigkeiten sowohl, als auch den Elasticitäten, welches anderen Gesetzen folgt, als diejenigen sind, die sich bei den Gasen zeigen. Werden die Dämpfe comprimirt, so scheidet sich ein Theil tropfbar-flüssig aus, ohne dafs Elasticität und Dichtigkeit bei gleichbleibender Temperatur eine Aenderung erleiden, was bei den Gasen nie der Fall ist. Man könnte sagen, dieses beruhe blofs auf dem Umstande, dafs wir die permanenten Gase nicht im Zustande ihrer Sättigung kennen und sie also für Dämpfe halten müfsten, die in allen uns zu Gebote stehenden Temperaturen durch Wärme bereits über diesen Punct der Sättigung hinausgerückt seyen; allein so lange wir diesen Zustand der Sättigung oder das Maximum ihrer Dichtigkeit nicht kennen, läfst sich auch nicht mit Gewifsheit behaupten, dafs derselbe vorhanden sey, wenn sich auch immerhin Wahrscheinlichkeitsgründe dafür beibringen lassen. Allerdings sind bereits einige sogenannte permanente Gase durch verstärkten Druck tropfbar-flüssig gemacht worden, allein diese Versuche sind noch nicht genügend zahlreich, und zugleich hat man das Verhalten, welches die so gebildeten Flüssigkeiten zeigen, wegen der dabei obwaltenden Schwierigkeiten noch nicht genugsam geprüft, um mit Sicherheit zu entscheiden, ob dasselbe ganz demjenigen gleich ist, welches wir bei den unter gewöhnlichem Drucke tropfbaren Flüssigkeiten gewahren; vielmehr scheinen sich allerdings hierbei Unterschiede herauszustellen, die jedoch gleichfalls bei weitem noch nicht genügend constatirt sind. Beispielsweise führe ich nur diejenigen Erscheinungen an, welche Thilorier[1] bei der flüssigen Kohlensäure wahrnahm, wenn auch

1 L'Institut 1835. N. 126. p. 357. N. 127. p. 331. Poggendorff's Ann. XXXVI. 141. Vergl. §. 470.

Digitized by Google

diese Angaben sich nicht mit absoluter Sicherheit verbürgen lassen. Merkwürdig ist schon der Umstand, dafs die flüssige Kohlensäure durch Wärme stärker, als das Gas, ausgedehnt werden soll. Wäre dieses bei allen denjenigen Flüssigkeiten der Fall, aus denen Gase entstehn, so würden diese und demnach mittelbar auch die aus ihnen entstandenen expansiblen Flüssigkeiten sich von denen wesentlich unterscheiden, die sich durch Wärme in Dämpfe verwandeln; jedoch ist ein ähnliches Verhalten bei der schwefligen Säure bis jetzt wenigstens nicht beobachtet worden. Merkwürdig ist ferner die für zunehmende Temperaturen so enorm wachsende Dichtigkeit der über der flüssigen in Dampfform sich befindenden Kohlensäure, denn bei 0° C. beträgt das Volumen, welches einen gegebenen Raum erfüllt, $\frac{1}{172}$ desselben, bei 30° C. aber $\frac{1}{3}$, so dafs also ihre Dichtigkeit durch eine Temperaturerhöhung von 30° C. um das Vierfache wächst, und auf gleiche Weise nimmt auch ihre Elasticität zwischen 0° bis 30° C. von 36 bis 73 Atmosphären zu. Allerdings läfst sich hiergegen sagen, dafs die Kohlensäure, um als Dampf aus der Flüssigkeit gebildet zu werden, schon eines sehr starken Druckes bedarf, und wirklich bedarf auch der Wasserdampf nach einer genäherten Berechnung nur etwa 60° C. Temperaturerhöhung, um im Zustande der Sättigung von der zu 30 Atmosphären gehörigen Elasticität bis zu 73 Atmosphären zu wachsen. Immerhin aber bleibt das Verhalten der festen Kohlensäure ein eigenthümliches, sofern sie, unter atmosphärischem Drucke im festen Zustande existirend, durch Wärmezufluſs von aufsen nicht tropfbarflüssig und dann in Dampf verwandelt wird, sondern unmittelbar zur Expansion übergeht. Dürfen wir annehmen, dafs die Temperatur der festen Kohlensäure durch ihre eigene Verdampfung = — 100° C. ist, so müfste sie nach der Analogie anderer Flüssigkeiten bei unverändertem Drucke einen höher liegenden Schmelzpunct und einen noch höher liegenden Siedepunct haben; allein nach Parry (§. 507) zeigte sich weder das Eine noch das Andere bei einer Temperatur von — 45° C., dennoch aber gewahrte er in dieser Kälte einige weifse Flocken, die wohl nur feste Säure seyn konnten. Unverkennbar merkwürdig sind allerdings die Erscheinungen, welche die Kohlensäure in ihrem dreifachen Aggregatzustande darbietet, namentlich insofern sie hierbei von ungleicher Wärme ist, und mit

Digitized by Google

tropfbaren Flüssigkeiten vereint zur Expansion übergeht. Verdienen Mitchell's[1] Versuche volles Vertrauen, so brachte flüssige Kohlensäure beim Festwerden die Temperatur auf — 65° C.; würde aber dem Wasserdampfe oder dem Dampfe irgend einer sonstigen Flüssigkeit unter einem Drucke von etwa 60 Atmosphären plötzlich freie Expansion gestattet, so würde sicher die vorhandene tropfbare Flüssigkeit hierdurch nicht in Eis verwandelt werden. Die gröfste, durch die Bildung des kohlensauren Gases aus der festen Kohlensäure an freier Luft erzeugte Kälte ging bis — 78° C., und selbst dann, wenn die Verflüchtigung durch Einwickeln in Baumwolle bedeutend verzögert wird, findet kein Uebergang zum Flüssigkeitszustande statt. Wird die Verdampfung der festen Kohlensäure durch Wegnahme der Luft unter der Luftpumpe gesteigert, so geht bei einer äufseren Temperatur von 30° C. die Kälte bis — 93°,5 herab. Feste Kohlensäure mit Alkohol erzeugte eine Kälte von — 76° C., durch Gegenblasen erhöht ging sie bis — 79° und unter der Luftpumpe bis — 92°,25, mit Aether aber unter der Luftpumpe bis — 99° C. herab, mithin noch tiefer, als durch eigene Expansion für sich allein. Das Verhalten anderer, durch hohen Druck tropfbar gemachter Gase ist entweder gar nicht oder noch keineswegs genügend untersucht worden, und wir wissen nicht, welche Unterschiede ihres Verhaltens gegen das anderer Dämpfe sich hierbei zeigen könnten. Dagegen kennen wir noch einen Körper, welcher weit auffallender, als die Kohlensäure, aus dem Zustande der Starrheit unmittelbar und mit Uebersprungung des tropfbar-flüssigen Zustandes in den der Gasform übergeht, nämlich den Salmiak, welcher, unter gewöhnlichem Drucke und selbst im Vacuum fest, durch Hitze in Gas verwandelt wird, ohne eine Zersetzung zu erleiden. So viel ich weifs, hat man noch nicht versucht, dieses Gas durch starke Compression oder hohe Kältegrade tropfbar-flüssig zu machen, möglich ist es aber, dafs es sich hierbei ebenso, als die Kohlensäure, verhalten würde. Wäre aber das Verhalten aller Gase und Dämpfe vollkommen identisch, so müfsten wir Eis, feste Kohlensäure und Salmiak in Parallele setzen können, alle drei müfsten durch Temperaturerhöhung, wenn auch durch ungleiche, tropfbar-flüssig und dann expansibel werden; allein ein solcher

1 Silliman Amer. Journ. T. XXX. p. 352.

Digitized by Google

vollständiger Parallelismus ist nach meiner Ansicht nicht wirklich vorhanden, und so lange dieser fehlt, ist ein Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen nicht gänzlich in Abrede zu stellen. Immerhin ist vielmehr das Verhalten der Gase, die eines höheren Druckes zum Uebergange in den Flüssigkeitszustand bedürfen, ein anderes, als das der Dämpfe, die schon unter gewöhnlichem Drucke in diesen Zustand übergehn.

Es giebt jedoch Gase, die unter gewöhnlichem Drucke und bei mittleren Temperaturen als permanent elastisch erscheinen, dennoch aber durch blofse Anwendung hoher Kältegrade den normalen Uebergang zur Tropfbarkeit zeigen, und deren Elasticität dann ganz nach Art der Dämpfe mit steigender Wärme zunimmt. Aufser dem, was hierüber (oben §. 507) bereits mitgetheilt worden ist, verdienen hauptsächlich noch diejenigen Resultate beachtet zu werden, welche Bunsen[1] aus seinen neuerdings angestellten Versuchen erhalten hat. Dieser brachte in ein Glasrohr ein Manometer, zog das Rohr in zwei feine Spitzen an beiden Enden aus, legte es in einen Trog mit Kältemischung, wodurch er die Temperatur bis — 50° C. herabbrachte, füllte dasselbe mit dem ausgetrockneten Gase, welches sich darin bis zur tropfbaren Flüssigkeit verdichtete, schmolz die Spitzen des Rohres zu und mafs die der steigenden Wärme zugehörige Elasticität mittelst des Manometers. Nur mit vier Gasen gelang ihm dieses Verfahren, und sie gaben die in folgender Tabelle enthaltenen Resultate, wobei die Elasticitäten in Metern angegeben sind, also 0,76 Meter den Siedepunct bezeichnen.

---

1 Poggendorff's Ann. XLVI. 97.

Digitized by Google

Temperatur	Elasticitäten. Schweflige Säure	Cyan	Ammoniak
— 33°,7 C.	. . . . .	. . . . .	0,749 Met.
— 30	. . . . .	. . . . .	. . . . .
— 25	. . . . .	. . . . .	. . . . .
— 20	. . . . .	0,80 Met.	. . . . .
— 15	. . . . .	1,10 —	. . . . .
— 10	0,78 Met.	1,41 —	. . . . .
— 5	1,11 —	1,73 —	3,04 —
0	1,48 —	2,07 —	3,61 —
+ 5	1,91 —	2,44 —	4,26 —
+ 10	2,39 —	2,88 —	4,98 —
+ 15	2,93 —	3,33 —	5,78 —
+ 20	3,54 —	3,80 —	6,67 —
+ 25	4,20 —	. . . . .	. . . . .

Auch die Elasticität des kohlensauren Gases über dem liquiden ist durch Mitchell[1] gemessen worden, ohne dafs ich jedoch anzugeben vermag, welches Vertrauen diese Versuche verdienen. Hiernach ist dieselbe bei 0° C. = 32 Atmosphären, bei 7°,22 = 45, bei 18°,89 = 60, bei 30° C. = 72 Atmosphären.

Mögen wir uns hiernach für berechtigt halten, die sogenannten permanenten Gase als identisch mit den Dämpfen zu betrachten oder einen Unterschied zwischen beiden anzunehmen, immerhin ist mindestens im höchsten Grade wahrscheinlich, dafs beide ihren Expansionszustand durch die Wärme erhalten und diese demnach als Ursache desselben gelten kann. Kommt es aber auf die Beantwortung der Frage an, auf welche Weise die Wärme den Expansionszustand herbeiführe und wie sich dieselbe dem Wesen nach hierbei verhalte, so ist darüber bereits das Erforderliche gesagt worden[2], und die Hypothesen, welche Herapath[3] in dieser Beziehung aufstellt, dürften zu wenig Befriedigung gewähren, um genauer erörtert zu werden.

---

1 Silliman Amer. Journ. T. XXXV. p. 354.

2 S. Art. *Gas*, *Wesen der Gasform*. Bd. IV. S. 1048 ff.

3 Annals of Philos. New Ser. N. I bis IV. p. 197. Vergl. 1826. Dec. p. 466.

Digitized by Google

5) Chemische Wirkungen der Wärme.

570) In einem eigenen Abschnitte war oben (§. 117) von der Wärmeerzeugung durch Chemismus ausführlich die Rede. Aus den dort angeführten Thatsachen geht hervor, dafs durch chemische Verbindungen, die nicht mit den kälteerzeugenden Lösungen zu verwechseln sind, bei gleichzeitig statt findender Verdichtung, selbst aber auch Verdünnung, Wärme frei wird, woraus der innige Zusammenhang zwischen dem Chemismus und der Wärme hervorgeht. Hierbei ist aber die Wärme das Erzeugte, das Hervorgerufene; hier dagegen, wo von den Wirkungen der Wärme die Rede ist, mufs diese die Ursache seyn, welche chemische Verbindungen erzeugt. Auch hiervon war zuweilen beiläufig die Rede, und es ist allzubekannt, wie oft die Chemiker von Verbindungen reden, die nur bei gewissen höheren Temperaturen oder, wie es heifst, in der Hitze erzeugt werden. Da diese aber zunächst in das Gebiet der Chemie gehören, es überhaupt zu weit führen würde, alle die Fälle aufzuzählen, in denen die Trennungen und Verbindungen der Körper durch Wärme möglich gemacht und erleichtert werden, hier überhaupt nur von der Aufstellung der allgemeinen physikalischen Gesetze die Rede seyn kann, so wird es genügen, blofs beispielsweise zu erwähnen, wie unter anderem das Eisen nur durch die Glühhitze vermocht wird, sich mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft zu verbinden, das Wasser zu zerlegen, den Schwefel im Zinnober vom Quecksilber zu trennen u. s. w., wegen des Ganzen aber dahin zu verweisen, wo diese Aufgabe bereits genügend untersucht worden ist[1].

Die *Erzeugung des Lichtes durch Wärme* in den glühenden Körpern oder die Erregung der Lichtwellen wollen wir nicht in einem eigenen Abschnitte aufführen, da man gewohnt ist, die Strahlen der leuchtenden Wärme mit den Lichtstrahlen als identisch oder genau zusammenfallend zu betrachten, und über das Verhältnifs zwischen Licht und Wärme oben in den Abschnitten, worin der Ursprung der Wärme und ihr Verhalten erörtert wurden, ausführlich gehandelt worden ist.

---

1 S. Art. *Verwandtschaft.* Bd. IX. S. 1869 u. 2023.

Digitized by Google

6) Erhaltung und Beförderung des vegetabilischen und animalischen Lebensprocesses.

571) Wie durch den Chemismus Wärme erzeugt und umgekehrt chemische Verbindungen durch Wärme bedingt werden, ebenso ist dieses auch in Beziehung auf den Lebensprocefs der Fall. Wollen wir da, wo es sich um allbekannte Dinge handelt, unnöthige Weitläuftigkeit vermeiden, so genügt es, zuvor nur kurz zu bemerken, dafs die Wärme im Allgemeinen die Möglichkeit des vegetabilischen und animalischen Lebensprocesses bedingt, denn bei absoluter Abwesenheit sowohl, als bei übermäfsiger Intensität derselben hört er gänzlich auf, da es schon Puncte auf der Erde giebt, wo alles vegetabilische Leben gänzlich erstorben ist, und nur wenige Classen von Animalien sich meistens in und auf dem wärmeren Meereswasser zu erhalten vermögen, von der anderen Seite aber hohe Grade der Hitze, wenn sie nur den Siedepunct des Wassers erreichan, alle diejenigen Verbindungen der Körper zerstören, die des Lebensprocesses fähig sind. Die Wärme steht aber mit dem Lebensprocesse in noch näherer ursächlicher Verbindung, indem es eine gewisse mittlere Stärke derselben giebt, die am geeignetsten ist, den Ursprung, das Wachsen und das Gedeihen des vegetabilischen Lebens zu befördern, während über die Grenzen dieses mittleren Zustandes hinaus sowohl durch Vermehrung als auch durch Verminderung der Wärme ihre vortheilhafteste Wirksamkeit abnimmt und zuletzt verschwindend in Zerstörung übergeht. Die Pflanzenwelt erträgt allerdings weit leichter höhere Wärmegrade, als die Thiere, und doch erstreckt sich dieses nur auf einige Species; dagegen widerstehn die Animalien leichter einer intensiveren Kälte, wenn sie gegen den unmittelbaren Einfluss derselben durch genügende Bekleidung geschützt sind. Inzwischen ist dieser Gegenstand in Beziehung auf die Vegetabilien bereits an zwei Orten, wo er nothwendig berücksichtigt werden mufste, bei der Untersuchung des *Klima's*[1] und der *Temperatur*[2], genügend untersucht worden,

1 S. Art. *Klima*. Bd. V. S. 895.

2 S. Art. *Temperatur*. Bd. IX. S. 354. Unter vielen andern ist eine interessante Abhandlung über diesen Gegenstand die von Barr über die Verbreitung des organischen Lebens im Recueil des Actes de la

und rücksichtlich der Animalien gab die Untersuchung der thierischen Wärme eine schickliche Gelegenheit, hierüber zu handeln. Daneben aber verdient dieser Gegenstand auch in der besonderen Beziehung die Aufmerksamkeit des Beobachters, als in den auf der höchsten Stufe irdischer Wesen stehenden Animalien Ursache und Wirkung weise gegen einander abgewogen sind, indem diese die zu ihrer Existenz erforderliche Wärme aus sich selbst produciren. Bei den minder vollkommen organisirten Thierclassen ist dieses weniger der Fall, sofern bei ihnen im Winterschlafe die erforderliche Wärmeproduction abnimmt, gleichzeitig hiermit aber auch die Intensität ihres Lebensprocesses. Der vollendetste Organismus zeigt sich dagegen bei den Menschen, sofern diese, besser als alle übrige Thiere, den Einflüssen der verschiedensten Temperaturen widerstehn. Bei ihnen, wie bei den warmblütigen Thieren überhaupt, verdient endlich auch der Umstand bewundernde Beachtung, dafs nach einem höchst merkwürdigen Naturgesetze die Production und Consumtion der Wärme sich insofern das Gleichgewicht halten, als eine nachtheilige Anhäufung sowohl, als auch Entziehung innerhalb gewisser Grenzen nicht statt finden. Becquerel und Breschet[1] (§. 198) stellten mit ihrem thermoelektrischen Apparate, der zugleich mit einem Sorel'schen verbunden war, eine Reihe von Versuchen an, aus denen diese Beständigkeit der menschlichen Wärme augenfällig herhvorging. Das Innere der Mundhöhle, wenn man die eine Löthstelle der vereinten Drähte in diese brachte, die andere aber in Wasser von bestimmter Wärme senkte, fanden sie zum Messen der animalischen Wärme sehr geeignet. Wurde der Arm eines Menschen in Wasser zwischen 0° und 10° C. getaucht, so änderte sich die Wärme des Biceps binnen einer Stunde nicht merklich, und ebenso wenig war dieses der Fall, wenn er in Wasser von 42° C. gesenkt war. Safs der Mensch 20 Minuten in einem Bade von 49° C., so stieg die Wärme des Muskels nur um 0°,2 bis 0°,4, und auch dann, als die Löthstelle neben einer Vene eingesteckt war, aus welcher durch Venensection Blut gelassen wurde, sank die Temperatur nicht merklich.

Séance publique de l'Acad. Imp. des Sciences de St. Petersb. 1839. p. 145 ff.

1 Compt. Rend. 1838. Avr. 9.

Digitized by Google

7) Wirkungen der Wärme auf Magnetismus und Elektricität.

572) Der innige Zusammenhang der Wärme mit elektrischen, magnetischen und magnetoelektrischen Erscheinungen ist eine sehr bekannte und in diesem Werke bereits häufig berührte Thatsache, weswegen es im Ganzen genügen wird, hierauf zu verweisen. Wollen wir die Hauptpuncte hier nochmals bezeichnen, so möge zuvor bemerkt werden, dafs nach der Ansicht einiger Physiker Magnetismus und Elektricität ihrem Wesen nach identisch sind, welche Ansicht wir zwar nicht theilen, inzwischen ist der Unterschied dieser Meinungen hier auf jeden Fall von keiner Bedeutung und möge nur zur Rechtfertigung dienen, wenn wir die Wirkungen der Wärme auf den Magnetismus von denen trennen, die sie auf die Elektricität ausübt.

Der Einfluſs der Wärme auf den Magnetismus ist in einem eigenen Abschnitte[1] ausführlich erörtert worden und die zahlreichen Untersuchungen führen im Ganzen zu dem Resultate, dafs die magnetische Kraft künstlicher Stahlmagnete, wie auch die Anziehung des Eisens durch Wärme vermindert, durch Glühhitze aber gänzlich aufgehoben wird. Diese Thatsache darf wohl als unerschütterlich feststehend gelten, ob aber auf gleiche Weise anzunehmen ist, dafs die magnetische Kraft mit der Verminderung der Temperatur fortdauernd wachse, wenn man zu Graden sehr intensiver Kälte übergeht, ist wohl noch nicht auf gleiche Weise constatirt, mindestens spricht eine interessante Beobachtung von Ross[2] dagegen, wenn anders der darauf gebauete Schluſs richtig ist. Derselbe lieſs zu Fury-Bay 12 Magnetnadeln zurück und fand, als er sie bei seiner Rückkehr wieder untersuchte, ihre magnetische Kraft gänzlich verschwunden, was er der strengen Kälte beimiſst, welcher sie während der längeren Zeit ausgesetzt waren. Die Frage verdient durch wiederholte Versuche näher erörtert zu werden.

573) Ungleich bekannter und weit wichtiger ist die Wirkung, welche die Wärme auf die Erregung und das Verhalten der Elektricität bei verschiedenen Körpern äufsert. Seit den

1 S. Art. *Magnetismus*. Bd. VI. S. 836.

2 Appendix to a second Voyage cet. p. CIX.

Digitized by Google

ältesten Zeiten ist bekannt, dafs die zur Reibungselektricität dienenden Apparate durch Erwärmung für ihren Zweck weit geeigneter werden. Genau genommen ist dieses wohl ausschliefslich die Folge der besseren Isolirung, denn auch die besten sogenannten idioelektrischen Körper zeigen zuweilen gar keine Elektricität, sobald ihr Feuchtigkeitszustand eine gewisse Grenze erreicht[1], abgesehn davon, dafs die feuchte Luft die Elektricität zu sehr zerstreut, nicht genügend isolirt, daher ihre Spannung hindert und zuletzt gänzlich aufhebt. Der Hauptsache nach dürfen wir unbedenklich hierbei stehn bleiben; denn gesetzt auch es sey durch Becquerel's und meine eigenen Versuche[2] erwiesen oder mindestens wahrscheinlich gemacht, dafs die Wärme in allen Körpern Spuren von Elektricität hervorrufe, so sind diese doch auf jeden Fall zu schwach, als dafs sie der durch Reibungsmaschinen erzeugten eine mefsbare Gröfse hinzusetzen könnten. Ferner kannte man schon seit geraumer Zeit die sogenannte *Krystallelektricität*, die zuerst am *Turmalin* wahrgenommen wurde, und welcher daher ein eigener Artikel gewidmet ist[3].

Die Aufgabe in ihrem ganzen Umfange und in ihrer eigentlichen Wesenheit, sofern es sich um die Erregung der Elektricität sowohl im Turmalin, als auch in sonstigen Krystallen handelt, namentlich um die Beziehung derselben zur Lage der Axen und zur Krystallform derselben, kann hier nicht zur Untersuchung kommen, wo zunächst von den Wirkungen

---

1 Wenn ich bei meinen Versuchen in Poggendorff's Ann. XXII. 218 bemerkte, dafs einige Feuchtigkeit die erzeugte Thermoelektricität zu verstärken scheine, so steht dieses mit dem bekannten nachtheiligen Einflusse der Feuchtigkeit nicht im Widerspruche; denn erstlich ist dabei von einem stark feuchten Zustande nicht die Rede, und zweitens sind jene elektrischen Erregungen so schwach, dafs sie für Messungen der Maschinenelektricität gänzlich verschwinden.

2 Vergl. §. 471 und die daselbst befindlichen Nachweisungen. Becquerel geht in dieser Beziehung wohl zu weit, wenn er in Traité expérimental de l'Électricité et du Magnétisme. Par. 1840. T. VI. p. 251 sagt: *La chaleur et l'électricité dérivant du même principe, suivant toutes les apparences, et manifestant souvent leur action en même temps etc.*, im Allgemeinen aber läfst sich seit der Entdeckung der Thermoelektricität der innige Zusammenhang beider nicht verkennen.

3 S. Art. *Turmalin*. Bd. IX. S. 1088.

Digitized by Google

der Wärme die Rede ist, und wir müssen uns daher begnügen, nur die vorzüglichsten Arbeiten, wodurch unsere Kenntnifs dieses Problems neuerdings erweitert worden ist, im Allgemeinen anzuzeigen. An die bereits genannten gründlichen Untersuchungen von Brewster[1] und Becquerel[2] schliefst sich eine mehr beschränkte von Köhler[3] an, welche sich auf den Turmalin, das Kieselzinkerz und den Boracit bezieht. Blofs dem Turmalin gewidmet ist eine ausführliche Abhandlung von G. Rose[4], welche jedoch zunächsr die Bestimmung seiner Krystallform und deren verschiedene Modificationen, zugleich aber das hiermit in genauester Verbindung stehende thermoelektrische Verhalten desselben berücksichtigt. Nach einer grofsen Zahl von Versuchen läfst sich die Art der Elektricität, welche die beiden Enden der Turmalinkrystalle durch Erwärmung und Wiederabkühlung annehmen, auch ohne Versuche aus der Krystallform im voraus bestimmen, indem die Flächen des gewöhnlich vorkommenden dreiseitigen Prisma's und des Rhomboëders hierfür einen Anhaltepunct darbieten. Das Ende der Turmalinkrystalle, an welchem die Flächen des Hauptrhomboëders auf den Flächen des dreiseitigen Prisma's aufgesetzt sind, wird bei abnehmender Temperatur negativ, also bei znnehmender positiv elektrisch; dasjenige Ende dagegen, an welchem die Flächen des Hauptrhomboëders auf den Kanten des dreiseitigen Prisma's aufgesetzt sind, wird bei abnehmender Temperatur positiv, bei zunchmender also negativ. Uebrigens ist die Stärke der Elektricität keineswegs bei allen gleich, sondern wechselt von sehr grofser Intensität bis zu kaum wahrnehmbaren Spuren. Starke Elektricität zeigen solche Krystalle, die im Innern rein und nicht klüftig sind, also einen muschligen Bruch haben. Dahin gehören die hellgefärbten und durchsichtigen Krystalle, welche die schwarzen und undurchsichtigen in dieser Beziehung weit übertreffen. Inzwischen scheinen noch andere unbekannte Bedingungen mitzuwirken, indem unter den schwarzen manche zwar sehr rein, dennoch aber nur schwach

1 S. Art. *Turmalin*. Bd. IX. S. 1094. Die Abhandlung findet man auch in Poggendorff's Ann. II. 297.

2 S. Art. *Turmalin*. Bd. IX. S. 1097.

3 Poggendorff's Ann. XVII. 146.

4 Ebend. XXXIX. 285.

Digitized by Google

elektrisch sind[1]. Einen schätzbaren Beitrag zur Erweiterung unserer Kenntnifs der Krystallelektricität hat P. Erman[2] geliefert. Dieser untersuchte zuerst den *Marekanit*, und fand dabei die sonderbare Eigenschaft, dafs derselbe bald durch Reiben auf Tuch elektrisch wurde, bald gar keine Spur von Elektricität zeigte und in dieser Veränderlichkeit anscheinend ohne irgend einen Grund wechselte. Letzterer lag aber nach entscheidenden und unzweideutigen Versuchen in dem Einflusse der ungleichen Temperatur, wonach diese Krystalle, sowohl die hellen, als auch die trüben, unter 15° vollständig leitend sind, über dieser Temperatur aber zu isoliren anfangen und bei 30° in vollkommene Isolatoren übergehn. Der Gedanke lag sehr nahe, dafs ihr Leitungsvermögen bei geringerer Wärme eine Folge vorhandener Feuchtigkeit sey, die bei höherer schwinde, allein directe Versuche bewiesen die Unzulässigkeit dieser Voraussetzung. Eben diese Eigenthümlichkeit zeigte sich auch mehr oder weniger entschieden bei den *Obsidianen*, bei vielen *Laven* und im hohen Grade beim *Dichroit*; vermuthlich aber liegt in der hierdurch erzeugten Unsicherheit der Grund, weswegen die Mineralogen auf das elektrische Verhalten der Fossilien, als Kennzeichen, keinen hohen Werth legen. Nach Erman ist diese Eigenthümlichkeit sehr paradox, da das bis zum Glühen erhitzte Glas die Elektricität leitet; allein es ist mindestens höchst wahrscheinlich, dafs dieses bei den genannten Fossilien gleichfalls sich zeigen würde, was jedoch nicht ausschliefst, dafs bis 15° über 0 Leitung statt findet, denn aus dem oben erwähnten und anderweitig allgemein bekannten Verhalten des Glases ist wohl unzweifelhaft, dafs die Isolirungsfähigkeit desselben gleichfalls mit zunehmender Temperatur von 0° anfangend wächst, wenn sie auch bei geringer Wärme nicht ganz aufhört, beim Glühen desselben aber gar nicht mehr vorhanden ist. Der *Turmalin* wird nach Erman's Versuchen unter gehöriger Behandlung durch Reiben polarisch-elektrisch, und in Beziehung auf seine Thermoelektricität fand er die bisher beobachteten Erscheinungen dem

1 Die Versuche von Forbes, die man auch in London and Edinburgh Philos. Magaz. N. XXVI. p. 185 findet, sind bereits erwähnt worden.

2 Aus Berliner Denkschriften für 1829 in Poggendorff's Ann. XXV. 607.

Digitized by Google

Wesen nach bestätigt. Der *Topas* bot anfangs sehr von einander abweichende Resultate dar, nach fortgesetzter genauer Prüfung aber wird der brasilianische Topas ohne allen Einfluſs der Reibung oder Berührung durch Wärmeänderung elektrisch, und zwar bestimmt polarisch, jedoch mit der Anomalie, daſs die negative Elektricität in der Axe und den hiermit parallelen Linien statt findet, die entgegengesetzte positive aber ihre Richtung senkrecht auf die Axe und ihren Sitz überall an der perimetrischen Oberfläche aller Seitenflächen hat. Dieses Verhalten läſst sich, so wie die Elektricität des *Boracits*, am besten prüfen, wenn man einem feinen Bohnenberger'schen Elektrometer einen sehr kleinen Teller giebt, den Krystall darauf legt, und eine der Flächen oder Ecken, die der aufliegenden gegenüber stehn, ableitend berührt, wodurch dieser ihre Elektricität entzogen, die ihr gegenüberstehende aber frei und durch das Elektrometer meſsbar wird. In den sogleich folgenden Untersuchungen werden übrigens die beim Topase wahrgenommenen Abweichungen anders erklärt.

574) Vorzugsweise auf die Bestimmung sowohl derjenigen sämmtlichen Krystalle, welche durch Temperaturveränderungen elektrisch werden, als auch der Eigenthümlichkeiten ihres Verhaltens, welche sich in dieser Hinsicht zeigen, bezieht sich eine ausführliche Abhandlung von W. Hankel[1], deren wesentlicher Inhalt hier mitgetheilt zu werden verdient. Zum Messen der erzeugten Elektricität diente ein Bohnenberger'sches Elektrometer, dessen beide Säulen auf zwei Kupferblechen ruhten, die mittelst dünner, durch das Glasgefäſs hindurchgehender, mit Knöpfchen versehener Stängelchen übereinander verschiebbar waren, um die Säulen einander der schwächeren Spannung angemessen mehr zu nähern. An den Stift des Elektrometers, von welchem das Goldblatt herabhängt, wurde ein feiner, von einer umsponnenen Guitarrensaite genommener, gewundener Draht befestigt und dessen anderes Ende nach gehöriger Isolirung entweder mit dem Krystalle in Berührung gebracht, oder meistens mit einem kleinen messingnen Tischchen verbunden, auf welchem der Krystall und zugleich die

1 Dissert. de Thermoelectricitate crystallorum. Hal. 1839. Poggendorff's Ann. XLIX. 493. Quaestionis de thermoelectricitate crystallorum P. altera. Hal. 1840. Poggendorff's Ann. L. 237. 471. 605.

Digitized by Google

Kugel eines Thermometers lag, welche beide durch eine untergestellte Weingeistlampe eine gleiche Temperatur erhielten. Die untersuchten Krystalle sind folgende:

a) *Zucker*, dessen Elektricität Brewster zuerst wahrnahm. Beim Erwärmen desselben wächst sein polares Verhalten mit der Zunahme der Temperatur, bis letztere nicht mehr rasch fortschreitet, worauf sich die Pole umkehren, nachdem sie vorher durch 0 gegangen sind, und bei fortgesetzter Abkühlung zuerst schwache, dann aber stärkere Wirkungen zeigen, bis auch diese entgegengesetzte verschwindet, bei wieder beginnender Hitze aber wieder zur ersteren übergeht. Kommt der Krystall zum Schmelzen, so verschwindet alle Elektricität.

b) *Weinsäure* zeigt beim ersten Erwärmen zuweilen keine Elektricität, verhält sich aber später fast ganz ebenso, wie der Zucker.

c) *Weinsaures Kalinatron* darf wegen leichter Schmelzbarkeit nicht stark erwärmt werden, zeigt aber gleichfalls Polarität.

d) Beim *Kieselzinkerz* zeigte das verwachsene Ende —, + El., beim *Axinit* und *Prehnit* dagegen +, — El., vom *Mesotyp* aber zeigten selbst einzelne Nadeln beide Elektricitäten.

e) Die Versuche mit verschiedenen *Turmalinen* gaben im Ganzen eine Bestätigung dessen, was Rose gefunden hat, jedoch meint Hankel, sie zeigten insgesammt, auch die schwarzen und undurchsichtigen, deutlich wahrnehmbare Spuren von Elektricität, jedoch einige erst dann, wenn sie nach dem Erwärmen sich wieder abkühlen. Wenn Priestley behauptet, dafs durch Drücken eines isolirt gehaltenen Krystalles die von ihm beim Abkühlen angenommene Elektricität in die entgegengesetzte übergehe, so soll dieses davon herrühren, dafs nicht sowohl das Drücken, als vielmehr die Berührung, die zugleich mit jedem beliebigen leitenden Körper geschehen kann, die vorhandene ableite und die entgegengesetzte bestimme, sich über den ganzen Krystall zu verbreiten, worauf dann nach einiger Zeit die weggenommene wieder zum Vorschein komme. Dieses zeigt sich noch auffallender, wenn man den Krystall auf einen isolirten, mit dem Elektrometer verbundenen Leiter stellt und die Flächen des unteren Endes ableitend berührt, in welchem Falle das Elektrometer die Elektricität des oberen an-

Digitized by Google

giebt. Priestley fand ferner bei ungleich erwärmten Turmalinen zuweilen beide Enden gleichnamig elektrisch, und Becquerel[1] glaubt, dafs in diesem Falle nur eine Elektricität vorhanden sey, aber nur so lange, bis die entgegengesetzte durch hinlängliche Erwärmung hervorgerufen werde, weil aber Hankel zu oft eine sofortige Umkehrung der Pole wahrnahm und nicht wahrscheinlich erachtete, dafs die geringste Temperaturerhöhung sogleich eine Umkehrung der Pole des erkalteten Krystalls herbeiführe, so schlofs er, dafs die Elektricität des kälteren Endes, wenn sie der des anderen sich abkühlenden gleich ist, durch Erwärmung erzeugt werde, in welchem Falle dann in der Mitte die entgegengesetzte Elektricität vorhanden seyn mufste, was auch der Versuch, jedoch mit folgender Modification, vollkommen bestätigte. War das erhitzte Ende beim Abkühlen positiv, so gelang es, die positive Elektricität am andern Ende gleichfalls hervorzurufen, und die Mitte zeigte dann negative, die sich durch Ableitung der an beiden Enden befindlichen bedeutend verstärken liefs. War aber das beim Erkalten negative Ende das heifsere, so zeigte es beim Herausnehmen aus der Flamme negative Elektricität; doch waren die nächsten Theile bereits positiv, und positive Elektricität zeigte sich über den ganzen Krystall verbreitet.

f) Die *Topas-Krystalle* sind gewöhnlich am einen Ende zerbrochen, und werden in der Art elektrisch, dafs das ausgebildete Ende beim Erwärmen —, beim Abkühlen + Elektricität zeigt. Das von P. Erman (§. 573) wahrgenommene anomale Verhalten soll eine Folge des Umstandes seyn, dafs der Krystall häufig sowohl beim Erwärmen, als auch beim Erkalten positive Elektricität vorherrschend zeigt, sobald er auf einer Seite liegt. Bei einem sibirischen Exemplare zeigten sich die ersten Spuren der Thermoelektricität durch eine Erwärmung bis 40°, selten aber traten beide Elektricitäten deutlich hervor, und dieses Fossil scheint daher weniger zur Polarität geneigt, bleibt aber lange Zeit elektrisch.

g) Am *Titanit* konnte Hauy kaum Spuren von Elektricität entdecken, Hankel brachte es aber so weit, dafs das Goldblättchen anschlug. Am einfachsten läfst sie sich wahrnehmen, wenn man die Krystalle auf einen isolirten, mit dem Elektrometer verbundenen Leiter legt, wobei man 4 elektrische

1 Traité d'Élect. et du Magnét. T. II. p. 64.

Digitized by Google

Pole P, P', y, y' entdeckt, und also entweder zwei parallele, oder zwei sich kreuzende Axen vorhanden seyn müssen, jene mit entgegengesetzten, diese mit gleichnamigen Polen. Genauere Untersuchungen zeigen aber, dafs die erste Voraussetzung die richtige sey, und dafs zwei parallele Axen mit ungleichnamigen Polen an beiden Enden anzunehmen sind; denn P' mit Y' und P mit Y zeigen sich stets entgegengesetzt elektrisch.

h) Eine ausführliche Mittheilung der in 46 Versuchsreihen erhaltenen Resultate über die Erregung und den Wechsel der Elektricität des *Boracits* würde zu viel Raum erfordern, und es wird also genügen, zu bemerken, dafs auch bei diesem Fossile die Wärme Elektricität hervorruft, und zwar so, dafs die durch Temperaturerhöhung hervorgerufene durch Temperaturverminderung in die entgegengesetzte übergeht, das polarische Verhalten also keinem Zweifel unterliegt.

i) Sehr merkwürdig in vorliegender Beziehung ist der *Quarz*, indem derselbe drei elektrische Axen mit entgegengesetzten Polen hat und demnach auf den 6 Prismenflächen die drei positiven mit den drei negativen abwechseln. Vielleicht giebt es aufserdem noch eine vierte schwächere in der Richtung der Hauptaxe. Häufig verschwindet jedoch nach der Lage der Krystalle der eine oder der andere Pol, was dann auf die übrigen einen Einflufs ausübt. Wird z. B. durch die Unterlage ein negativer Pol abgeleitet, so überwiegt überall die positive Elektricität, und wenn diese die noch übrigen zwei Pole nicht zu vernichten vermag, so schwächt sie dieselben wenigstens. Eine Vergleichung der Vertheilung der Elektricität beim Bergkrystall mit der beim Turmalin und die Berücksichtigung ihrer optischen Verschiedenheit führt zu der Vermuthung, dafs zwischen ihren optischen und elektrischen Axen ein Zusammenhang statt finde.

575) Von der Erregung der Elektricität durch Wärme, der eigentlich sogenannten *Thermoelektricität*[1], ist bereits in einem

1 Man redet sowohl von *Thermoelektricität*, als auch von *Thermomagnetismus*, allein die erste Bezeichnung ist wohl unzweifelhaft die richtige, denn der erzeugte Strom ist ohne Widerrede ein elektrischer, die Identität der Elektricität und des Magnetismus aber wegen der Verschiedenheit ihrer Aeufserungen unzulässig, wenn sich gleich

Digitized by Google

eigenen Artikel[1] ausführlich gehandelt worden, und es können daher hier nur einige nachträgliche Bemerkungen aufgenommen werden. Diese stehn aber gerade mit der Wärme im nächsten Zusammenhange. Wir erwähnen eine hierauf bezügliche Aeufserung von Draper[2], wonach die Thermoelektricität mit zunehmender Temperatur zwar wachsen soll, aber nur unbedeutend. Wäre diese Behauptung richtig, so würde aus ihr nothwendig folgen, dafs eine Messung der Temperatur mittelst der Gröfse der Ablenkung der Magnetnadel durch den thermoelektrischen Strom unzulässig seyn müfste, denn diese setzt voraus, dafs die Tangente des Abweichungswinkels der Temperatur direct proportional sey. Es scheint überflüssig zu seyn, auf eine Widerlegung dieses Satzes einzugehn, nachdem wir so oft die Messungen der Temperaturen mittelst des Thermomultiplicators in den bisherigen Untersuchungen als durch ein genügend genaues Mefsinstrument geschehn erwähnt haben und überhaupt die thermomagnetischen Thermometer als eigene, den Forderungen durch ihre Genauigkeit genügende Apparate anerkannt werden[3]. Inzwischen wollen wir, aufser dem, was hierüber bereits gesagt worden ist[4], die zur Erledigung dieser Frage gehörigen Versuche von Becquerel[5] hier mittheilen. Dieser senkte von den beiden Löthstellen zweier Metalldrähte die eine in schmelzenden Schnee, die andere in heifses Wasser, mafs die Ablenkung der Magnetnadel des Thermomultiplicators, mit dessen Enden die Drahtenden der thermoelektrischen Kette verbunden waren, bestimmte hieraus die Intensitäten des elektrischen Stromes, und verglich diese mit den berechneten, woraus folgende Resultate hervorgingen.

---

beide, ebenso wie Elektricität und Wärme, stets vereint finden und sich wechselseitig bedingen.

1 S. Art. *Thermoelektricität.* Bd. IX. S. 731.

2 Lond. and Edinb. Phil. Magaz. N. CV. p. 451.

3 Vergl. Art. *Thermometer.* Bd. IX. S. 998.

4 S. Art. *Thermoelektricität.* Bd. IX. S. 781.

5 Ann. de Chim. et Phys. T. XLI. p. 353. T. XLVI. p. 346. Schweigger's Journ. LVII. 311.

Digitized by Google

Vereinte Metalle	Temperatur d. Löthstelle	Ablenkung d. Nadel	Intensitäten d. Stromes gefundene	Intensitäten d. Stromes berechnete
Eisen und Silber . .	40° C.	52°	76	76
	30	45	56,76	57
	20	40	33	38
	10	27	18,80	19
Eisen und Kupfer . .	40	—	—	80
	30	48	50,92	60
	20	41	40,70	40
	10	28	20	20
Kupfer und Platin .	40	41	40,40	40
	30	36	30,23	30
	20	28	20,10	20
	10	18	10	10
Silber und Zinn . .	40	—	—	—
	30	48	59,92	60
	20	41	40,70	40
	10	28	20	20
Kupfer und Silber . .	40	34	27,20	26,84
	30	28	20	20,13
	20	22	13,30	13,42
	10	13	6,60	5,71

Dafs in sehr hohen Hitzegraden leicht Abweichungen von diesem Gesetze der Proportionalität eintreten, ist bereits erwähnt worden.

Als eine interessante Zugabe zu dem, was bisher über die Combinationen der Metalle zu thermoelektrischen Ketten bekannt war, möge hier noch eine Entdeckung Poggendorff's[1] erwähnt werden. Dieser fand, dafs eine Verbindung aus Eisen und Neusilber (Packfong) die aus Platin und Eisen ersetzt, wenn es um die Messung starker Hitzegrade zu thun ist, ja dafs sie dieser wegen ihrer Wohlfeilheit noch vorzuziehn, zugleich aber empfindlicher ist. Das Neusilber ist nach Seebeck[2] in der thermoelektrischen Reihe ein sehr positiver Körper, folgt gleich auf Wismuth und Nickel und steht daher über dem Platin. Wirklich übertrifft eine solche Kette auch die aus Eisen und Platin hinsichtlich der Stromstärke bedeutend, wovon Poggendorff selbst sich durch eine Vergleichung mit Hülfe

1 Poggendorff's Ann. L. 250.
2 Ebend. VI. 155.

Digitized by Google

eines sogenannten Differential-Galvanometers überzeugte. Minder wichtig ist eine ältere Bemerkung von Nordenskiold[1]. Hiernach umwindet man einen Stab Antimon von 8 Zoll Länge und 0,5 Zoll Dicke an seinen beiden Enden mit den beiden Enden eines Messingdrahtes und erhält durch Erhitzung des einen Endes sogleich Spuren elektrischer Strömung. Hiernach würde also blofse genaue Berührung heterogener Metalle zur Erzeugung eines elektrischen Stromes durch Erwärmung genügen, statt dafs man dieselben gewöhnlich zusammen zu löthen pflegt. In welchem Verhältnifs der Stärke beide Methoden zu einander stehn, ist, so viel ich weifs, auf jeden Fall noch nicht genügend untersucht worden.

Endlich wollen wir zum Beschlufs noch die Bemerkung hinzufügen, dafs Hansteen[2] selbst die Ursache der *täglichen magnetischen Oscillationen* im Thermomagnetismus sucht. Diese Ansicht eines um die Erscheinungen des tellurischen Magnetismus so hoch verdienten Gelehrten dient sehr zur Unterstützung der Hypothese, wonach der tellurische Magnetismus überhaupt als das Resultat desjenigen elektrischen Stromes abgeleitet wird, welchen der tägliche Umlauf der Sonne und die Erwärmung durch ihre Strahlen auf unserer Erde erzeugen soll, wonach also der tellurische Magnetismus nichts anderes als Thermomagnetismus wäre.

Nachtrag zur specifischen Wärmecapacität.

Ueber die specifische Wärme der Körper ist oben im 4ten Abschnitt der Abtheilung E. das Erforderliche mitgetheilt worden, und ich habe mich bemüht, den Hauptinhalt der darüber bekannt gewordenen Untersuchungen zusammenzustellen. Zu den wichtigsten derselben gehören diejenigen, wodurch Victor Regnault diesen Zweig bedeutend erweitert hat und von denen daher (oben §. 427 fgg.) ausführlich gehandelt wurde. Ebenderselbe hat seitdem eine zweite, ebenso reichhaltige und wichtige Abhandlung bekannt gemacht[3], welche die von ihm gefun-

1 Annals of Philos. New Ser. T. IV. p. 318.

2 Magaz. for Naturvitenskaberne. T. II. p. 108.

3 Ann. de Chim. et Phys. 3me Sér. T. I. p. 129. Das Mspt. war bereits zum Druck abgesandt, als mir diese Abhandlung bekannt wurde, deren Inhalt aber zu wichtig ist und mit dem der früheren in

Digitized by Google

denen Bestimmungen der specifischen Wärmecapacitäten zusammengesetzter Körper enthält. Das früher gewählte Verfahren der Mischungen brachte er auch hierbei in Anwendung, doch ist in Beziehung auf die untersuchten Körper Folgendes zu berücksichtigen. Einige derselben hat man blofs in Pulverform, und diese ist für die Versuche sehr unbequem. Wird das Pulver mit Wasser zu einem Teige gemacht und dieser calcinirt, so erhält man zuweilen Stücke, die unmittelbar in die kleinen Körbchen gelegt werden können, allein sie ziehn dann leicht Feuchtigkeit an und entbinden nach Pouillet's Versuchen (§. 118) Wärme, wodurch die Resultate fehlerhaft werden. Die Menge der auf diese Weise freiwerdenden Wärme für jede einzelne Substanz zu bestimmen würde grofse Schwierigkeiten gehabt haben, Regnault ermittelte aber, dafs der Einfluſs, welchen diese auf die specifische Wärme haben konnte, 0,034 der letzteren nicht überstieg, und er nahm daher bei den Bestimmungen hierauf gehörige Rücksicht. Allerdings könnte man diese Substanzen in hermetisch verschlossene Gefäfse mit sehr dünnen Wandungen einschliefsen, allein da diese dann sehr langsam erkalten, so würde man dadurch noch gröfsere Fehler herbeiführen. Man könnte auch die Substanzen mit einer hinlänglichen, gemessenen Quantität Wasser benetzen und diese in Rechnung nehmen; allein dann würde die specifische Wärme der Pulver nur ein Bruchtheil derjenigen des sie benetzenden Wassers seyn und dadurch noch mehr Ungewifsheit herbeigeführt werden. Die Salze ziehn zu leicht Feuchtigkeit aus der Atmosphäre an, als dafs sie selbst in Gestalt zusammengeballter Brocken zu diesen Versuchen geeignet seyn sollten; es war daher vorzuziehn, sie in einem Platintiegel zu einer einzigen Paste zusammenzuschmelzen und dann die noch heifse Oberfläche mit einer sehr dünnen Schicht Oel zu überziehn, deren Gewicht verschwindend klein ist, die aber dennoch genügt, die Feuchtigkeit eine kurze Zeit abzuhalten, um das Gewicht zu bestimmen. Allerdings erfolgt dann die Abkühlung der gröfseren Masse etwas langsamer, allein der hieraus hervorgehende Einfluſs ist nicht sehr bedeutend. Für einige sehr zerfliefsliche Salze, z. B. chlorsaures Zink, genügt dieses Mittel nicht; man

---

zu genauem Zusammenhange steht, als dafs er in diesem Werke fehlen dürfte, weswegen ich ihn hier nachträglich hinzufüge.

Digitized by Google

mufs sie daher schmelzen und in eine am einen Ende verschlossene Glasröhre giefsen.

Regnault machte sich vorläufig mit den Untersuchungen anderer Gelehrten über diese nämliche Aufgabe bekannt. Dahin gehören vorzüglich die oben (§. 441 fgg.) mitgetheilten von Avogadro, wobei er jedoch auf eine nähere Prüfung der aus ihnen vermeintlich hervorgehenden allgemeinen Gesetze nicht eingeht, und die gehaltreichen, oben (§. 433) gleichfalls ausführlich erörterten, von Neumann. In Beziehung auf diese letzteren bemerkt er, dafs die untersuchten Körper solche zusammengesetzte sind, wie sie in der Natur vorkommen, wovon der gröfste Theil wegen ihrer complexen Zusammensetzung und bei der statt findenden Ungewifsheit hierüber zur Auffindung allgemeiner Gesetze nicht geeignet scheint. Ob aber der Einwurf gegen die durch Neumann gefundenen Gesetze, dafs die Zahl der Versuche zu ihrer Begründung zu gering sey, mehrere derselben Resultate liefern, die sich zu weit von den berechneten entfernen oder sich auf Zusammensetzungen beziehn, deren chemisches Mischungsverhältnifs nicht scharf genug bestimmt sey, und dafs endlich sehr von einander abweichende Bestimmungen gefunden, von diesen aber die gerade für die Hypothese passenden gewählt seyen, als genügend begründet gelten könne, darüber wage ich nicht zu entscheiden; die bekannte Sorgfalt und Zuverlässigkeit des Experimentators sichert auf jeden Fall gegen den Verdacht eines Mangels an Genauigkeit. Ueber die neuesten Arbeiten von Marcet und de la Rive bemerkt Regnault blofs, dafs sie noch fortgesetzt werden. In Beziehung auf seine eigene vorliegende Abhandlung bemerkt er, man werde sich aus den erhaltenen Resultaten bald überzeugen, dafs die hier untersuchten festen und flüssigen Körper sich nicht auf eine sichere Weise zur Bestimmung der Verhältnisse eignen, welche zwischen der specifischen Wärme dieser Zusammensetzungen und der ihrer Elemente statt finden. Hierüber beabsichtigt er demnächst eigene Untersuchungen anzustellen, wenn er die Bestimmungen der specifischen Wärme gasförmiger Körper beendigt haben wird.

Die untersuchten Körper bilden fünf Gruppen, deren erste Verbindungen der Metalle begreift. Hierzu gehören zuerst die *Alliagen*. Vor allem wurde dafür gesorgt, reine Metalle zu

Digitized by Google

erhalten, sie in Pulverform, wenn dieses nöthig schien, zu mengen, in einem Tiegel zu schmelzen, dann stark umzurühren und durch Ausschütten auf einen kalten Körper schnell erstarren zu machen. Die Verbindung war allgemein nach dem einfachen Atomverhältnisse. Es verdienen zugleich zwei Classen von Alliagen unterschieden zu werden, zuerst diejenigen, deren Schmelzpunct beträchtlich über dem Siedepuncte des Wassers liegt, und solche, die schon bei 100° C. oder sogar noch unter dieser Temperatur schmelzen, auf jeden Fall bei dieser Wärme weich werden. Diesen Unterschied zu beachten ist deswegen wichtig, weil die Körper bei den Versuchen bis 100° C. erwärmt werden und also ihr Schmelzen oder Weichwerden auf ihre Wärmecapacität einen Einfluſs haben kann. Zu dieser Gruppe gehören dann zweitens auch die *Amalgame*, wovon das Nämliche gilt.

Die zweite Gruppe bildeten die *Oxyde*. Hierhin gehören Bleiprotoxyd, wozu reines, in einem Platintiegel wenig geschmolzenes, Mennig diente, und Silberglätte, bis zum Dunkelrothglühen erhitzt, die in Glasröhren eingeschlossen wurde. Die untersuchten Körper waren ferner: rothes Quecksilberoxyd, aus dem salpetersauren durch gehörige Hitze hergestellt; Manganoxydul (*Protoxide de Manganèse*), aus dem Hyperoxyd durch starkes Glühn erhalten; schwarzes Kupferoxyd, durch Calcinirung des salpetersauren Kupfers in kleinen, hinlänglich harten Brocken gewonnen; Nickeloxydul, auf gleiche Weise bereitet, welches aber beim Aufsaugen des Wassers einige Wärme entwickelte, so daſs die gefundene Wärmecapacität wohl etwas zu groſs sein kann; Magniumoxyd und Zinkoxyd. Der Versuch aber, die Wärmecapacität des Baryum-, Strontium- und Calcium-Oxyds zu bestimmen, mislang, weil diese Substanzen selbst durch das Aufsaugen des Terpentinspiritus Wärme entwickeln. Die genannten Oxyde gehören zu derjenigen Classe, die durch RO bezeichnet wird. Ueber diejenige Classe von Oxyden, die durch $R^2 O^3$ bezeichnet werden, ergeben die mit Kolkothar angestellten Versuche, daſs die Wärmecapacität des Eisenoxyds (*Peroxide de fer*) durch Calcination abnimmt und zuletzt derjenigen gleich kommt, welche der natürliche Eisenglanz zeigt. Die glasige arsenige Säure sog etwas Wasser auf, allein dieses hatte auf die Bestimmung der Wärmecapacität keinen Einfluſs, denn der Versuch, mit Terpentinspiritus angestellt,

Digitized by Google

gab ganz gleiche Resultate. Ueber die Oxyde, die zur Classe RO^3 gehören, finde ich nichts der besondern Beachtung werthes angegeben.

Zur dritten Gruppe werden die Schwefelverbindungen (*Sulfures*) gerechnet, und zwar die zu den Classen RS, R^2S^3, RS^2, R^2S gehörigen und die complexen, wobei ich aber im Einzelnen nichts besonders zu beachtendes bemerkt finde. Die vierte Gruppe bilden nach Regnault die Chlorverbindungen (*Chlorures*), und zwar die zu den Classen R^2Cl^2, RCl^2, RCl^4, R^2Cl^6 gehörenden, ferner die Bromverbindungen (*Bromures*) der Classen R^2Br^2, RBr^2, die Iodverbindungen (*Iodures*) der Classen R^2I^2, RI^2 und die Fluorverbindungen (*Fluorures*) der einzigen Classe RF^2. Zu bemerken ist hierbei, dafs das angewandte Clormangan aus einer zur Trockne abgedampften Solution im Wasser erhalten worden war, indem der Rückstand in einem Platintiegel nach Zusatz von etwas Clorwasserstoffsäure geschmolzen wurde. Aller Sorgfalt ungeachtet liefs sich jedoch eine partielle Zersetzung nicht vermeiden, denn als die Masse im Wasser gelöst wurde, blieb ein mefsbarer Rückstand, und die erhaltene Bestimmung kann daher nur als eine approximative gelten. Beim bromsauren Natron wurde erst nach dem Versuche entdeckt, dafs etwas kohlensaures vorhanden war, und das erhaltene Resultat ist daher etwas zu grofs. Das Iodkupfer (*Protoiodure de cuivre*), durch doppelte Zersetzung bereitet und dann in einem Platintiegel geschmolzen, gab zwei sehr von einander abweichende Resultate, was jedoch erst bemerkt wurde, als die Substanz bereits weggeworfen war. In der fünften und letzten Gruppe werden die *Salze* vereinigt, nämlich die salpetersauren $Az^2O^5 + R^2O$ und $Az^2O^5 + RO$, die chlorsauren $Cl^2O^5 + R^2O$, die phosphorsauren $P^2O^5 + 2R^2O$ (*Pyrophosphates*); $P^2O^5 + 2PbO$; $P^2O^5 + RO$ (*Métaphosphates*), die arseniksauren $Ar^2O^5 + R^2O$; $Ar^2O^5 + 3RO$, die schwefelsauren $SO^3 + R^2O$; $SO^3 + RO$, die chromsauren, die boraxsauren $B^2O^6 + R^2O$; $B^2O^6 + RO$; $B^2O^6 + 2R^2O$; $B^2O^6 + 2RO$, die scheelsauren, die Silicate und die kohlensauren $CO^2 + R^2O$; $CO^2 + RO$. Bemerkt ist hierbei, dafs das phosphorsaure Blei durch doppelte Zersetzung erhalten wurde, indem zu einer Lösung des phosphorsauren Natrons eine Lösung von essigsaurem Blei gesetzt, das Präcipitat mehrmals mit Wasser gekocht, auf dem Filtrum gewaschen und endlich in ei-

Digitized by Google

nem Platintiegel geschmolzen ward. Um beim doppeltarseniksauren Kali eine Zersetzung zu vermeiden, ward der dasselbe enthaltende Tiegel sofort nach dem Schmelzen vom Feuer entfernt. Die Bereitung des arseniksauren Bleies geschah durch Verbindung einer Auflösung des arseniksauren Natrons mit einer solchen des essigsauren Bleis; auf gleiche Weise wurde das schwefelsaure Blei aus der Zersetzung des essigsauren durch Schwefelsäure und der schwefelsaure Strontian aus der Zersetzung des salpetersauren durch Schwefelsäure erhalten. Endlich dienten zur Erhaltung des boraxsauren Bleis das Zusammenschmelzen gewöhnlicher Boraxsäure mit Silberglätte in einem Platintiegel, so wie zur Erzeugung des boraxsauren Kali's und Natrons das Zusammenschmelzen der erforderlichen Mengen Boraxsäure mit kohlensaurem Kali oder Natron in einem gleichen Tiegel.

Es scheint mir unnöthig, die einzelnen durch Regnault gefundenen Gröfsen, aus denen er die specifischen Wärmecapacitäten abgeleitet hat, hier mitzutheilen, vielmehr wird es genügen, die von ihm tabellarisch zusammengestellten Endresultate aufzunehmen, weil zu erwarten steht, dafs diese einer künftig aufzufindenden Theorie als Grundlage dienen können. Die nachfolgende Tabelle ist durch sich selbst verständlich, nur mufs bemerkt werden, dafs die angegebenen Atomgewichte diejenigen sind, die im Allgemeinen als die richtigen angenommen werden, wobei ich die Genauigkeit der Angaben zu prüfen aufser Stande bin. Endlich bedarf es kaum der Bemerkung, dafs, wie oben, die spec. Wärme des Wassers als Einheit angenommen worden ist, die Producte aber diejenigen Gröfsen bezeichnen, die man durch die Multiplication der spec. Wärme in die Atomgewichte erhält.

Digitized by Google

Substanzen	Specif. Wärme	Mittel	Atom-gewicht	Pro-duct
Erste Gruppe. Metallische Verbindungen.				
1 At. Blei, 1 At. Zinn . .	0,04058 0,04087	0,04073	1014,9	41,34
1 At. Blei, 2 At. Zinn . .	0,04526 0,04487	0,04506	921,7	41,53
1 At. Blei, 1 At. Antimon	0,03877 0,03882	0,03880	1050,5	40,76
1 At. Wismuth, 1 At. Zinn	0,04024 0,03977	0,04000	1032,8	41,31
1 At. Wismuth, 2 At. Zinn	0,04500 0,04507	0,04504	933,7	42,05
1 At. Wismuth, 2 At. Zinn, 1 At. Antimon	0,04674 0,04567	0,04621	901,8	41,67
1 At. Wismuth, 2 At. Zinn, 1 At. Antimon, 2 At. Zink	0,05701 0,05612	0,05657	735,6	41,61
1 At. Blei, 2 At. Zinn, 1 At. Wismuth	0,04512 0,04439	0,04476	1023,9	45,83
1 At. Blei, 2 At. Zinn, 2 At. Wismuth	0,06077 0,06087	0,06082	1085,2	66,00
1 At. Quecksilber, 1 At. Zinn	0,07235 0,07353	0,07294	1000,5	72,97
1 At. Quecksilber, 2 At. Zinn	0,06591	0,06591	912,1	60,12
1 At. Quecksilber, 1 At. Blei	0,03824 0,03829	0,03827	1280,1	48,99
Zweite Gruppe. Oxyde.				
A. Oxyde RO.				
Bleioxyd, gepulvert . . .	0,05117 0,05119	0,05118	1394,5	71,34
geschmolzen . .	0,05096 0,05074 0,05097	0,05089	1394,5	70,94
Quecksilberoxyd	0,05149 0,05210	0,05179	1365,8	70,74
Manganoxydul	0,15635 0,15768	0,15701	445,9	70,01
Kupferoxyd	0,14201	0,14201	495,7	70,39
Nickeloxyd	0,16278 0,16190	0,16234	469,6	76,21
calcinirt . . .	0,15890 0,15880	0,15885	469,6	74,60
Magniumoxyd	0,24394	0,24394	258,4	63,03
Zinkoxyd	0,12378 0,12657 0,12301 0,12582	0,12480	503,2	62,77

Digitized by Google

Substanzen	Specif. Wärme	Mittel	Atom-gewicht	Pro-duct
B. Oxyde R^2O^3.				
Eisenoxyd (*fer oligiste*) .	0,16658			
	0,16754	0,16695	978,4	163,35
	0,16672			
(Kolkothar wenig calcin.)	0,17569	0,17569	978,4	171,90
(. . . mehr calc.)	0,17167	0,17167	978,4	168,00
(. . . stark calc.)	0,16921	0,16814	978,4	164,44
	0,16707			
Arsenige Säure	0,13072			
	0,12624	0,12786	1240,1	158,56
	0,12663			
	0,12696			
Chromoxyd	0,18083			
	0,17809	0,17960	1003,6	180,01
	0,17990			
Wismuthoxyd	0,06163			
	0,06065	0,06053	2960,7	179,22
	0,06042			
Antimonoxyd	0,09111			
	0,08983	0,09009	1912,9	172,34
	0,08932			
Alumium (Demanthspath) .	0,19762	0,19762	642,4	126,87
(Sapphir) . . .	0,21863			
	0,21895	0,21732	642,4	139,61
	0,21440			
C. Oxyde RO^2.				
Zinnsäure	0,09382			
	0,09328	0,09326	935,3	87,23
	0,09268			
Titansäure (künstlich) . .	0,17227	0,17164	503,7	86,45
	0,17101			
(Rutil) . . .	0,17028	0,17032	503,7	85,79
	0,17036			
Antimonige Säure	0,09579			
	0,09431	0,09535	1006,5	95,92
	0,09596			
D. Oxyde RO^3.				
Scheelsäure	0,07963	0,07983	1483,2	118,38
	0,08003			
Molybdänsäure	0,13705	0,13240	898,5	118,96
	0,12775			
Kieselsäure	0,19196			
	0,19045	0,19132	577,5	110,48
	0,19163			

Digitized by Google

Substanzen	Specif. Wärme	Mittel	Atomgewicht	Product
Boraxsäure	0,23872 0,23615	0,23743	436,0	103,52
E. Complexe Oxyde.				
Magneteisen	0,16686 0,16872	0,16780	1417,6	237,87
Dritte Gruppe. Sulfüren.				
A. Sulfüren RS.				
Magnetkies	0,13532 0,13674 0,13570 0,13504	0,13570	540,4	73,33
Schwefelnickel	0,12804 0,12820 0,12814	0,12813	570,8	73,15
Schwefelkobalt	0,12581 0,12443	0,12512	570,0	71,34
Schwefelzink	0,12305 0,12300	0,12303	604,4	74,35
Schwefelblei	0,05086 0,05107 0,05065	0,05086	1495,6	76,00
Schwefelquecksilber	0,05137 0,05149 0,05067 0,05116	0,05117	1467,0	75,06
Einfach Schwefelzinn	0,08408 0,08322	0,08365	936,5	78,34
B. Sulfüren $R^2 S^3$.				
Schwefelantimon	0,08462 0,08344	0,08403	2216,4	186,21
Schwefelwismuth	0,06038 0,05965	0,06002	3264,2	195,90
C. Sulfüren RS^2.				
Schwefelkies (doppelt Schwefeleisen)	0,12927 0,13079 0,12969 0,13061	0,13009	741,6	96,45
Doppelt Schwefelzinn	0,11788 0,12076	0,11932	1137,7	135,66
Schwefelmolybdän	0,12337 0,12172 0,12493	0,12334	1001,0	123,46

Digitized by Google

Substanzen	Specif. Wärme	Mittel	Atom-gewicht	Pro-duct
D. Sulfüren R^2S.				
Schwefelkupfer	0,12165 0,12121 0,12068	0,12118	992,0	120,2
Schwefelsilber	0,07467 0,07411 0,07533 0,07419	0,07460	1553,0	115,86
E. Complexe Sulfüren.				
Magnetkies	0,16095 0,15948	0,16023	...	...
Vierte Gruppe. Chlorüren, Bromüren, Iodüren, Fluorüren.				
A. Chlorverbindungen R^2Cl^2.				
Chlornatrium	0,21362 0,21440	0,21401	733,5	156,97
Chlorkalium	0,17448 0,17142	0,17295	932,5	161,19
Halb-Chlor-Quecksilber	0,05213 0,05196	0,05205	2974,2	154,80
Einfach-Chlor-Kupfer	0,13929 0,13725	0,13827	1234,0	156,83
Chlorsilber	0,09084 0,09157 0,09086	0,09109	1794,2	163,42
B. Chlorverbindungen RCl^2.				
Chlorbaryum	0,08891 0,09023	0,08957	1299,5	116,44
Chlorstrontium	0,11972 0,12008	0,11990	989,9	118,70
Chlorcalcium	0,16453 0,16385	0,16420	698,6	114,72
Chlormagnium	0,19460	0,19460	601,0	118,54
Chlorblei	0,06623 0,06643 0,06656	0,06641	1737,1	115,35
Doppelt-Chlorquecksilber	0,06957 0,06821	0,06889	1708,4	117,68
Chlorzink	0,13618	0,13618	845,8	115,21
Doppelt-Chlorzinn	0,10192 0,10131	0,10161	1177,9	119,59
Chlormangan	0,14335 0,14175	0,14255	788,5	112,51

Digitized by Google

Substanzen	Specif. Wärme	Mittel	Atom-gewicht	Pro-duct
C. Flüchtige Chloride RCl^4.				
Doppelt-Chlorzinn	0,14705	0,14759	1620,5	239,18
	0,14813			
Doppelt-Chlor-Titan	0,18675			
	0,19028	0,19145	1188,9	227,63
	0,18732			
D. Flüchtige Chloride R^2Cl^6.				
Dreifach-Chlor-Arsenik	0,17478			
	0,17603	0,17604	2267,8	399,26
	0,17730			
Dreifach-Chlor-Phosphor	0,21114	0,20922	1720,1	359,86
	0,20730			
A. Bromüren R^2Br^2.				
Bromkalium	0,11347	0,11322	1468,2	166,21
	0,11297			
Bromsilber	0,07278			
	0,07422	0,07391	2330,0	173,31
	0,07473			
Bromnatrium	0,13872	0,13842	1269,2	175,65
	0,13812			
B. Bromüren RBr^2.				
Bromblei	0,05393			
	0,05357	0,05326	2272,8	121,00
	0,05243			
	0,05313			
A. Iodüren R^2I^2.				
Iodkalium	0,08199			
	0,08114	0,08191	2068,2	169,38
	0,08203			
	0,08248			
Iodnatrium	0,08701	0,08684	1869,2	162,30
	0,08667			
Halb-Iod-Quecksilber	0,03967	0,03949	4109,3	162,34
	0,03930			
Iodsilber	0,06147			
	0,06158	0,06159	2929,9	180,45
	0,06173			
Halb-Iodkupfer	0,06580	0,06869	2369,7	162,81
	0,07159			
B. Iodüren RI^2.				
Iodblei	0,04269			
	0,04274	0,04267	2872,8	122,54
	0,04258			
Iodquecksilber	0,04115			
	0,04176	0,04197	2844,1	119,36
	0,04301			

Digitized by Google

Substanzen	Specif. Wärme	Mittel	Atom-gewicht	Pro-duct
Fluorüren RFl^2.				
Fluorcalcium	0,21458			
	0,21456			
	0,21562	0,21492	489,8	105,31
calcinirt	0,21686			
Fünfte Gruppe. Salze.				
A. Salpetersaure $Az^2O^5 + R^2O$.				
Salpeters. Kali	0,23746			
	0,24004	0,23875	1266,9	302,49
Salpeters. Natron	0,27856			
	0,27786	0,27821	1067,9	297,13
Salpeters. Silber	0,14352	0,14352	2128,6	305,55
Salpetersaure $Az^2O^5 + R^2O$.				
Salpeters. Baryt	0,15212			
	0,15244	0,15228	1633,9	248,83
B. Chlorsaure Salze $Cl^2O^5 + R^2O$.				
Chlorsaures Kali	0,20990			
	0,20922	0,20956	1532,4	321,04
C. Phosphorsaure Salze $P^2O^5 + 2R^2O$ (*Pyrophosphates*).				
Phosphors. Kali	0,19179			
	0,19025	0,19102	2072,1	395,79
Phosphors. Natron	0,22868			
	0,22798	0,22833	1674,1	382,22
Phosphorsaure Salze $P^2O^5 + 2RO$.				
Phosphors. Bleioxyd	0,08150			
	0,08265	0,08208	3681,3	302,14
Metaphosphorsaure Salze $P^2O^5 + RO$.				
Metaphosphors. Kalk	0,19822			
	0,20025	0,19923	1248,3	248,64
Phosphorsaure Salze $P^2O^5 + 3RO$.				
Anderthalb-phosphors. Bleioxyd	0,07951			
	0,08013	0,07982	4985,8	397,96
D. Arseniksaure Salze $Ar^2O^5 + R^2O$.				
Arseniksaures Kali	0,15696			
	0,15357	0,15631	...	...
	0,15840			
Arseniksaure Salze $Ar^2O^5 + 3PbO$.				
Arseniksaures Blei	0,07231			
	0,07329	0,07280	5623,5	409,37
E. Schwefelsaure Salze $SO^3 + R^2O$.				
Schwefels. Kali	0,19034			
	0,18987	0,19010	1091,1	207,40
Schwefels. Natron	0,23143			
	0,23087	0,23115	892,1	206,21

Digitized by Google

Substanzen	Specif. Wärme	Mittel	Atomgewicht	Product
Schwefelsaure Salze $SO^3 + RO$.				
Schwefels. Baryt	0,11293 0,11276	0,11285	1458,1	164,54
Schwefels. Strontian	0,14331 0,14227	0,14279	1148,5	164,01
Schwefels. Blei	0,08734 0,08711	0,08723	1895,7	165,39
Schwefels. Kalk	0,19656	0,19656	857,2	168,49
Schwefels. Magnesia	0,22159	0,22159	759,5	168,30
F. Chromsaure Salze.				
Chromsaures Kali	0,18493 0,18517	0,18505	1241,7	229,83
Doppelt-chroms. Kali	0,18899 0,18975	0,18937	1893,5	358,67
G. Boraxsaure Salze $B^2O^6 + R^2O$.				
Boraxsaures Kali	0,21932 0,22018	0,21975	1461,9	321,27
Boraxsaures Natron	0,23758 0,23888	0,23823	1262,9	300,88
Desgleichen $B^2O^6 + RO$.				
Boraxsaures Blei	0,11441 0,11377	0,11409	2266,5	258,60
Desgleichen $B^2O^6 + 2R^2O$.				
Boraxsaures Kali	0,20551 0,20405	0,20478	1025,9	219,52
Boraxsaures Natron	0,25683 0,25734	0,25709	826,9	212,60
Desgleichen $BO^6 + 2RO$.				
Boraxsaures Blei	0,09004 0,09088	0,09046	1830,5	165,54
H. Scheelsaure Salze.				
Wolfram	0,09738 0,09823	0,09780	...	...
I. Silicate.				
Zirkon	0,14561 0,14555	0,14558	...	...
K. Kohlensaure Salze $CO^2 + R^2O$.				
Kohlensaures Kali	0,21563 0,21683	0,21623	865,0	187,04
Kohlensaures Natron	0,27261 0,27289	0,27275	666,0	181,65

Digitized by Google

Substanzen	Specif. Wärme	Mittel	Atomgewicht	Product
Desgleichen $CO^2 + RO$.				
Island. Doppelspath . .	0,20737			
	0,21078			
	0,20750			
	0,20865	0,20858	631,0	131,61
	0,20942			
	0,20829			
	0,20793			
Arragonit	0,20934			
	0,21020			
	0,20806	0,20850	631,0	131,56
	0,20769			
	0,20720			
Weifser sal. Marmor . . .	0,21656			
	0,21465			
	0,21571	0,21585	631,0	136,20
	0,21710			
	0,21522			
Grauer sal. Marmor . . .	0,21016	0,20989	631,0	132,45
	0,20963			
Weifse Kreide	0,21401	0,21485	631,0	135,57
	0,21569			
Kohlens. Baryt	0,11008	0,11038	1231,9	135,99
	0,11068			
Kohlens. Strontian . . .	0,14539	0,14483	922,3	133,58
	0,14428			
Kohlens. Eisen	0,19386	0,19345	714,2	138,16
	0,19303			
Kohlens. Blei	0,08596	0,08596	1669,5	143,55
Dolomit	0,21661	0,21743	582,2	126,59
	0,21824			

Die beiden letzten Substanzen waren etwas unrein.

Regnault läfst auf die Erzählung seiner Versuche noch einige Betrachtungen folgen, die für die Theorie von Wichtigkeit sind und hier nicht übergangen werden dürfen. Zuerst zeigen sich bei Körpern von ähnlicher chemischer Zusammensetzung sehr übereinstimmende Producte ihrer Atomgewichte in die specifischen Wärmen, wie sich durch den blofsen Anblick der tabellarischen Zusammenstellung von selbst herausstellt. Betrachten wir zuerst in der ersten Abtheilung die Metallverbindungen, so zeigen diejenigen, deren Schmelzpunct hoch über dem Siedepuncte des Wassers liegt, die nämlichen Producte ihrer specifischen Wärme in das Atomgewicht, als die Metalle

selbst; liegt aber ihr Schmelzpunct niedriger, so wächst um so mehr dieses Product, als sie bei geringerer Wärme schmelzen oder mindestens weich werden. In der zweiten Abtheilung weicht unter den Oxyden mit einem Atome Sauerstoff blofs das Nickeloxyd von den übrigen ab, weil es wegen seiner Lockerheit Wasser einsog, eine Eigenschaft, die es durch stärkeres Calciniren schon zum Theil verlor. Gilt dieses als Grund der Abweichung, so sind bei diesen Oxyden *die specifischen Wärmecapacitäten ihren Atomgewichten umgekehrt proportional*, ein Gesetz, welches sich bei allen gleichartigen Verbindungen zeigt. Eine Ausnahme hiervon machen die Bittererde und das Zinkoxyd, welche beide einen vollständigen Isomorphismus zeigen und diese Analogie auch hier beibehalten. Die unter der Reihe B vereinten Oxyde zeigen weniger Uebereinstimmung; wenn man aber berücksichtigt, dafs das Chromoxyd wegen seiner Lockerheit Wasser einsog, wodurch seine specifische Wärme zu grofs wurde, und wenn man den Demantspath und Sapphir ausschliefst, so fallen die gröfsten Abweichungen weg. Auch bei den unter C und D vereinten Oxyden zeigt sich im Ganzen dieses Gesetz, mindestens läfst sich nicht verkennen, dafs diejenigen Oxyde, welche zu einer und derselben chemischen Formel gehören, sich unter dieses Gesetz bringen lassen, die hervortretenden Abweichungen aber hält Regnault vorzüglich für Folgen des ungleichen Aggregatzustandes; denn dafs auch dieser einen Einfluſs auf die specifische Wärme habe, geht unverkennbar aus der Veränderung derselben hervor, die durch ihre Calcination hervorgerufen wird. Unter den zur dritten Gruppe vereinten Schwefelverbindungen zeigen die unter A genannten das Gesetz sehr augenfällig, von den übrigen kann man weiter nichts sagen, als dafs ähnliche Verbindungen auch mehr oder minder ein gleiches Verhalten ihrer specifischen Wärmecapacitäten zeigen. Ebendieses findet nach Regnault auch bei den Verbindungen der vierten Gruppe statt, vorausgesetzt, dafs die Gründe, die ihn veranlafsten, die genannten Substanzen zu vereinigen, als genügend erscheinen. Vergleicht man die Resultate der fünften Gruppe unter einander, so führt auch dieses zu einem ähnlichen Resultate, welches auf folgende Weise ausgedrückt werden kann: *Bei zusammengesetzten Körpern, welche das nämliche elektronegative Element enthalten und gleiche Mengen der Atome in sich vereinigen, stehn die spe-*

Digitized by Google

cifischen Wärmecapacitäten im umgekehrten Verhältnifs der Atomgewichte. Allerdings ist dieses Gesetz nicht absolut scharf und stimmt nicht vollständig mit der Erfahrung überein, allein die Abweichung beträgt nur etwa $\frac{1}{10}$ oder höchstens $\frac{1}{8}$. Es lassen sich endlich auch diejenigen Verbindungen unter einander vergleichen, welche verschiedene elektronegative Elemente enthalten, und es zeigt sich dann bei diesen gleichfalls eine gewisse Uebereinstimmung, die zu folgendem Gesetze führt: *Bei allen zusammengesetzten Körpern, in denen gleiche Atommengen vereinigt und welche von einer ähnlichen chemischen Zusammensetzung sind, stehn die specifischen Wärmecapacitäten im umgekehrten Verhältnisse der Atomgewichte.* Das oben vielfach ventilirte *Dulong'sche Gesetz* kann als ein dem eben genannten allgemeinen speciell zugehöriges betrachtet werden, die Erfahrung bestätigt dasselbe innerhalb der nämlichen Grenzen, worin dieses allgemeine als begründet erscheint. Die specifische Wärme der Körper kann betrachtet werden als zusammengesetzt aus der specifischen Wärme an sich und derjenigen latenten, welche durch das Volumen derselben bedingt wird, wobei aber die eigentliche specifische Wärme einen so überwiegenden Theil ausmacht, dafs ihre Wirkung nicht ganz verborgen bleiben kann. Bei den Versuchen tritt aufserdem der Umstand hindernd ein, dafs die specifischen Wärmen alle zwischen den nämlichen Thermometergraden bestimmt werden, statt dafs man die für jeden Körper am meisten geeigneten Temperaturen wählen müfste, z. B. diejenigen, bei denen diese Körper die gröfste Analogie ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften darbieten und den vollständigsten Isomorphismus zeigen. Vorzüglich ist auch die leichtere Schmelzbarkeit der Körper und die Art ihrer Aggregatform von sehr bedeutendem Einfluss.

Es ist oben (§. 437) ausführlich von den so sehr abweichenden Resultaten gehandelt worden, welche die Versuche zur Bestimmung der specifischen Wärme des *Kohlenstoffs* gegeben haben, und namentlich von den Bemühungen, welche DE LA RIVE und MARCET darauf verwandten, diese Gröfse mit möglichster Schärfe zu ermitteln. REGNAULT unterwarf dieses Problem einer abermaligen genauen Untersuchung, und bestimmte die specifische Wärme folgender Substanzen.

1) Holzkohle, vorläufig mit Säure behandelt und dann stark calcinirt.

Digitized by Google

2) Thierische Kohle, durch Säuren gereinigt und dann zum Weifsglühn erhitzt. Sie enthielt eine merkliche Quantität Asche, und um sie zu binden, wurde sie mit Oel benetzt und nachher nochmals geglüht.

3) Coke aus der englischen Cannelkohle; sie enthielt 4,5 Procent Asche.

4) Coke von der Kohle aus den Minen zu Rive de Giers; sie enthielt 2,5 Procent Asche.

5) Coke aus dem Anthracit von Wallis; sie enthielt 3 Procent Asche.

6) Kohle, bereitet aus dem Anthracit von Philadelphia; sie enthielt 5,8 Procent Asche.

7) Natürlicher Graphit.

8) Graphit aus einem Hohofen, gereinigt durch Säuren.

9) Metalloidische Kohle aus einer Gasbereitungsröhre.

10) Diamant.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Kohlenarten	Specif. Wärme	Mittel
Thierische Kohle	0,26085	0,26085
Holzkohle	0,24150	0,24150
Coke aus der Cannelkohle . . .	0,20307	0,20307
Desgleichen aus Steinkohle . .	0,20171	0,20085
	0,20001	
Kohle aus Anthracit von Wallis .	0,20338	0,20171
	0,20007	
— — — von Philadelphia	0,20156	0,20100
	0,20064	
	0,20081	
Graphit, natürlicher	0,20187	0,20187
— aus einem Hohofen . .	0,19815	0,19702
	0,19590	
— aus einer Gasbereitungsröhre	0,20360	0,20360
Diamant — — — —	0,14809	0,14687
	0,14580	
	0,14614	
	0,14738	
	0,14781	
	0,14600	

Berücksichtigt man auch den geringen Einfluss, welchen die wenige beigemischte Asche äufsern konnte, so liefern dennoch die Versuche sehr ungleiche Werthe für die verschiedenen Ag-

Digitized by Google

gregatformen der Kohle. Die specifische Wärme zeigt sich am gröfsten bei der Holzkohle und der thierischen Kohle, was zum Theil ihrer Porosität zuzuschreiben ist; die übrigen Kohlenarten geben sehr nahe übereinstimmende Gröfsen, am meisten aber weicht der Diamant ab. Man ersieht hieraus deutlich, dafs die specifische Wärme der Kohle sehr abhängig von der Aggregatform, und der Dichtigkeit des Gefüges umgekehrt proportional ist[1]. Regnault's Hypothese, wonach der Kohlenstoff in seinen Verbindungen eine andere specifische Wärme haben soll, als wenn er für sich allein besteht, dürfte schwerlich allgemeinen Beifall finden. *M.*

Wärmesammler.

Feuersammler, Condensator der Wärme; *Collector Caloris;* Collecteur du Feu.

Diesen Namen hat ein Apparat erhalten, welcher nach bekannten Principien construirt, jedoch von sehr untergeordnetem Nutzen ist, seinem Erfinder aber Veranlassung zur Aufstellung der abentheuerlichsten Hypothesen gegeben hat. Man wufste seit den ältesten Zeiten, dafs die Sonnenstrahlen in dunklen Körpern, worauf sie fallen, eine sehr grofse Wärme erzeugen (§. 54), und um die Gröfse dieser Wirkung zu messen, stellte de Saussure (§. 50) seine bekannten Versuche mit dem *Heliothermometer* an, aus denen sich ergab, dafs durch Concentrirung der Sonnenstrahlen auch ohne Sammlungslinsen nicht blofs der Siedepunct des Wassers erreicht, sondern eine noch 9°,5 C. höhere Hitze erzeugt werden könne. Als dieses im Jahre 1783 durch Briefe bekannt geworden war, machte du Carla[2] die Beschreibung des genannten Apparates, seine damit angestellten Versuche und die Folgerungen bekannt, die er daraus ableiten zu können glaubte. Jener besteht aus einer beliebigen Anzahl gläserner Campanen oder Cylinder, die so dünn und durchsichtig wie möglich seyn sollen. Ihre Durchmesser und ihre Höhen sollen für jede folgende um 3 Linien wachsen, und sie werden über einen hohlen, dünnen, schwarz gefärbten abgestumpften Kegel nach ihrer zunehmenden Gröfse über einander so gestürzt, dafs zwischen ihnen ein dünner, mit Luft erfüllter Zwischenraum bleibt. Die obere kleine Grundfläche des Kegels hat einen um 3 Linien kleineren Durchmesser, als die kleinste Campane, die untere grofse desselben übertrifft den der gröfsten um ebenso

1 Dürfen die hier gegebenen Resultate als hinlänglich genau gelten, so liefse sich aus den Wärmecapacitäten und den genau bestimmten Dichtigkeiten vielleicht das Gesetz der Anhäufung der Wärme zwischen den Molecülen zum Abstande der Molecüle unter einander finden.

2 Journal de Paris 1784. N. 81. Journal général de France. 1784. Mai. Du Feu complet. à Paris 1785. 8. Lichtenberg's Magazin für d. Neueste aus d. Phys. u. Naturgesch. Th. II. St. 4. S. 113.

Digitized by Google

viel, wodurch dann die engen Zwischenräume zwischen den über einander gestülpten Campanen leicht erhalten werden. Aufser diesen wesentlichen Theilen gehören zum Apparate noch Kappen, Deckel, eine auf der kleineren Grundfläche des Kegels liegende Halbkugel, ein aus Planspiegeln zusammengesetzter Büffon'scher Hohlspiegel u. s. w. In der Richtung von Nord nach Süd geht durch das ganze System der Campanen eine feine Gallerie, die bis an die massive Halbkugel reicht, und möglichst viele Oeffnungen hat, um diejenigen Körper hinzulegen, auf welche die erzeugte Wärme einwirken soll.

Dem hellen Sonnenschein eines Frühlingstages ausgesetzt, soll dieser Apparat eine solche Menge Wärme sammeln, dafs dadurch ein Kessel voll Eis von mehr als einer Toise im Durchmesser geschmolzen werde, ein Resultat, welches gewifs nicht aus einer scharfen Berechnung hervorgegangen ist. Er soll ferner nicht blofs dazu dienen, die Wärme der Sonnenstrahlen zu sammeln, sondern auch die eines hellen Küchenfeuers, und hierdurch eine Ersparung von Brennmaterial erzielt werden. Um dieses zu erreichen, giebt DU CARLA noch verschiedene Modificationen seines Apparates an, die im Allgemeinen darauf hinauskommen, dafs man die strahlende Wärme auf ein System von abwechselnd dünnen und dichten Körpern fallen läfst.

Die kaum verständliche Theorie dieser Erscheinungen beruht hauptsächlich auf dem Satze, dafs sich die Wärme an Flächen, wo sich zwei verschiedene Körper berühren, im Verhältnifs der Dichten dieser Körper mittheilen soll. Da aber das Glas ungefähr 2000mal dichter ist, als die Luft, so läfst sich annehmen, dafs bei gleicher Temperatur das Glas in gleichem Raume eine 2000mal gröfsere Wärmemenge, als die Luft enthalte. Wenn sich also Wärme an einer Fläche mittheilt, wo Glas und Luft sich berühren, so theilt das Glas der Luft 2000 Grade mit, indem es nur einen einzigen verliert, die Luft hingegen theilt dem Glase nur $\frac{1}{2000}$stel Grad mit, indem sie einen Grad verliert. Hiernach nimmt der Apparat so viele Wärme an, als wenn er ganz aus Glas bestände, weil seine ganze Masse aus 2000 Theilen Glas und nur einem Theil Luft besteht, verliert aber nur so viel, als wenn er ganz aus Luft bestände, weil er rücksichtlich der Räume zwischen den Campanen aus Luft besteht. Seine Mittheilung an die äufsere Luft wird also 2000mal geringer seyn, als wenn er ganz aus Luft bestände, oder, was dasselbe ist, die abwechselnden Glocken von Glas und Luft berühren sich in 2000mal wenigern Puncten, als wenn der ganze Apparat aus massivem Glase bestände, und die gesammte Wärmemenge hat also 2000mal weniger Wege, sich von der Mitte nach der Oberfläche fortzupflanzen. *M.*

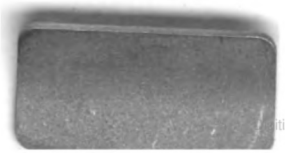
Druck von C. P. Melzer in Leipzig.

BAYERISCHE STAATS BIBLIOTHEK MÜNCHEN

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google


Digitized by Google